

УДК 550.42; 550.47

DOI: 10.18799/24131830/2024/3/4511

Шифр специальности ВАК: 25.00.09

Формы нахождения химических элементов в донных осадках в зонах разгрузки метан-содержащих флюидов на шельфе моря Лаптевых

И.А. Оберемок^{1,2✉}, Н.В. Гусева¹, Ю.А. Моисеева¹, Д.В. Пургина¹,
Н.А. Полтавская¹, Е.В. Гершелис^{1,2}, И.П. Семилетов^{3,1}

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

² Научно-технологический университет "Сириус", Россия, пгт Сириус

³ Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, Россия, г. Владивосток

✉ genuine.i@yandex.ru

Аннотация. *Актуальность* исследования обусловлена отсутствием данных о формах нахождения химических элементов в донных осадках моря Лаптевых, а также данных о количественных изменениях форм в ответ на просачивания метана. *Цель* работы заключается в выявлении особенностей форм нахождения химических элементов в донных осадках в условиях разгрузки метан-содержащих флюидов. *Объекты:* 9 образцов донных осадков, отобранных с трех горизонтов одной «сиповой» и двух фоновых станций внешнего шельфа-континентального склона моря Лаптевых в ходе экспедиции АМК-82 на борту «Академик М. Келдыш» осенью 2020 г. *Методы.* Для определения форм нахождения химических элементов в донных осадках использовалась методика последовательного выщелачивания BCR (the European Community Bureau of Reference), остаточная фракция определялась путем растворения в азотной кислоте. Полученные фракции анализировались методом ICP-MS (Nexlon 300D, Perkin Elmer, Waltham, MA, USA). Для исследования состава органического вещества на молекулярном уровне использовался пиролиз (Rock-Eval 6 Turbo, Vinci Technologies). *Результаты.* Выявлено, что в сипах формируется тенденция к сдвигу геохимических условий в сторону увеличения подвижности элементов, вызванная, предположительно, аутигенным карбонатообразованием и аутигенным синтезом сульфидов. Более того, зафиксирован процесс роста восстанавливаемой фракции, связанной с оксидами и гидроксидами Fe. Мы предполагаем, что процесс разгрузки метан-содержащих флюидов играет значительную роль в обогащении аутигенных карбонатов U, Ni, Zn Co, оксидов железа – Sn и V, аутигенных сульфидов – Co, Mn и W. А также предполагаем потенциальное образование халькопирита в качестве аутигенного сульфида в местах разгрузки метана.

Ключевые слова: селективные вытяжки, последовательное выщелачивание, BCR, донные осадки, сипы, эмиссия метана, море Лаптевых, аутигенное карбонатообразование, аутигенное сульфидообразование

Благодарности: Исследование было поддержано Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение 075-10-2021-093).

Пиролитический анализ был выполнен при поддержке проекта Российского научного фонда (проект № 21-77-3000).

Для цитирования: Формы нахождения химических элементов в донных осадках в зонах разгрузки метан-содержащих флюидов на шельфе моря Лаптевых / И.А. Оберемок, Н.В. Гусева, Ю.А. Моисеева, Д.В. Пургина, Н.А. Полтавская, Е.В. Гершелис, И.П. Семилетов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 3. – С. 108–123. DOI: 10.18799/24131830/2024/3/4511

UDC 550.42; 550.47

DOI: 10.18799/24131830/2024/3/4511

Elemental speciation of the sediments from cold methane seeps on the Laptev Sea shelf

I.A. Oberemok^{1,2}✉, N.V. Guseva¹, Yu.A. Moiseeva¹, D.V. Purgina¹,
N.A. Poltavskaya¹, E.V. Gershelis^{1,2}, I.P. Semiletov^{3,1}

¹ National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

² Sirius University of Science and Technology, Sirius, Russian Federation

³ Pacific Oceanological Institute, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation

✉genuine.i@yandex.ru

Abstract. Relevance. The lack of elemental speciation data in the bottom sediments of the Laptev Sea, as well as the absence of its quantitative changes in occurrence forms in response to methane emissions. **Aim.** To assess changes in the elemental speciation in areas where methane-containing fluids are discharged. **Objects.** Nine samples of bottom sediments taken from three horizons of one “cold seep” and two background stations of the outer shelf-continental slope of the Laptev Sea during the AMK-82 expedition aboard R/V “Academician M.V. Keldysh” in autumn 2020. **Methods.** Sequential extraction BCR (the European Community Bureau of Reference) was performed to determine the elemental speciation in surface sediments; the residual fraction was determined by dissolving in nitric acid. The obtained fraction solutions were analyzed by ICP-MS (NexIon 300D, Perkin Elmer, Waltham, MA, USA), Pyrolysis (Rock-Eval 6 Turbo, Vinci Technologies). **Results.** The trend towards an increase in element mobility has been identified as a result of a shift in geochemical conditions that is presumably caused by the authigenic carbonate and sulfide formation. Moreover, the increase in the recoverable fraction (associated only with Fe oxides/hydroxides) is highlighted. We assume that the process of unloading methane-containing fluids plays a significant role in enrichment of authigenic carbonates U, Ni, Zn Co, oxides Fe – Sn and V, authigenic sulfides – Co, Mn and W. We also assume the potential formation of chalcopyrite as an authigenic sulfide in methane discharge areas.

Keywords: selective extraction, sequential extraction, BCR, sediments, cold seep, methane emission, Laptev Sea, authigenic carbonate formation, authigenic sulfide formation

Acknowledgements: The study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Agreement 075-10-2021-093).

Pyrolytic analysis was carried out with the support of the Russian Science Foundation (project no. 21-77-3000).

For citation: Oberemok I.A., Guseva N.V., Moiseeva Yu.A., Purgina D.V., Poltavskaya N.A., Gershelis E.V., Semiletov I.P. Elemental speciation of the sediments from cold methane seeps on the Laptev Sea shelf. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 3, pp. 108–123. DOI: 10.18799/24131830/2024/3/4511

Введение

Донные осадки являются депонирующей средой, в которой происходит накопление химических элементов и органического вещества (ОВ) с одной стороны, но и обогащение поровых вод различными соединениями, поступающими в результате их растворения, с другой. Химический состав донных осадков – это результат сложных взаимодействий в системе «поровые воды – донные осадки – ОВ».

Мобильность химических элементов в системе «поровые воды – донные осадки – ОВ» определяется влиянием большого количества факторов, в т. ч. составом пород, геохимическими параметрами водной среды, микробиологической активностью. Выявить особенности миграции химических элементов в донных осадках не всегда бывает возмож-

но только по их валовому содержанию. В этой связи ценную геохимическую информацию дают исследования форм нахождения химических элементов с применением метода селективного выщелачивания, особенно для выявления источников вещества, обоснования механизмов его транспортировки, процессов захоронения или эмиссии химических элементов из донных осадков, а также для оценки экологических рисков. Именно поэтому для понимания комплексной геохимической картины необходимы знания о существующих формах нахождения химических элементов и физико-химических процессах, происходящих на границе «осадок–вода» [1].

Особый интерес вызывают характерные особенности химического состава донных осадков в ме-

стах массивированной разгрузки флюида, которые могут проявляться в виде грязевых вулканов, термальных источников и холодных сипов («cold seeps»). Сип – это место разгрузки неравновесных метан-содержащих флюидов на границе «осадок–вода» [2]. Для понимания процессов, определяющих особенности химического состава донных осадков, информативны их литологические особенности формирования и сейсмоструктурная история исследуемого района, которая может играть значимую роль в формировании каналов разгрузки глубинного газожидкостного флюида в поверхностные осадки и водную толщу.

Синергия комплексных биогеохимических и геологических исследований позволяет выявить особенности не только миграции специфических химических элементов, ассоциированных с минеральной и/или органической матрицей в системе «суша–шельф», но и состава восходящих потоков флюида, которые наиболее выражены в районах с высокой сейсмоструктурной активностью. В этом контексте моря Восточной Арктики (МВА) (море Лаптевых, Восточно-Сибирское море, российский сектор Чукотского моря), которые представляют наиболее широкий и мелководный шельф Мирового океана, являются одним из наиболее привлекательных объектов исследования.

Подводная мерзлота шельфа МВА в последние 30 лет деградирует с удвоенной скоростью по сравнению со скоростями предшествующих десятилетий [3]. Так, в море Лаптевых задокументировано более 700 мест разгрузки геофлюида (в т. ч. инфильтрации метана различной интенсивности) [4, 5], что придает данному району статус глобального эмитента метана – второго по значимости парникового газа [6–12].

Концентрации растворенного метана в придонной воде в зонах выхода метановых сипов достигают 300–650 нМ, а иногда – 5000 нМ [7, 13]. 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 [14], 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) [15, 16]. Столь массивированная эмиссия метана, безусловно, отражается на геохимическом облике донных осадков моря Лаптевых.

Для количественного прогнозирования выброса метана из донных отложений моря Лаптевых в водную толщу и атмосферу необходимо выявить генезис флюида. Для этих целей используется молекулярный и изотопный анализ состава ОВ и метана в районах газовых сипов [17–20]. В том числе

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 [21].

Формы нахождения элементов информативны для оценки задокументированных в сиповых областях процессов аутигенного синтеза карбонатов и сульфидов, протекающих в сульфат-метановой транзитной зоне (СМТЗ) и являющихся косвенным проявлением силы СМТЗ в роли нивелирующего барьера для эмиссионного потока метана [22].

В этой связи целью данного исследования является выявление особенностей поведения химических элементов в донных осадках в условиях эмиссии метана на шельфе моря Лаптевых с применением метода селективной экстракции по методике BCR [23, 24].

Материалы и методы исследования

Район исследования

Район исследования покрывает зону внешнего шельфа до границы с континентальным склоном в северо-восточной части моря Лаптевых. Оно является окраинным материковым морем Северного ледовитого океана, заключенным между полуостровом Таймыр и архипелагом Северная Земля с запада и Новосибирскими островами на востоке. Море Лаптевых является самым мелководным и ледовитым 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). Для данной акватории характерны олиготрофные условия с низкой первичной продуктивностью, где основным источником ОВ служит эрозирующий береговой ледовый комплекс и речной сток р. Лены (510 км³/год) [25].

Лаптевоморский регион имеет уникальное тектоническое положение, находящееся на сочленении крупнейших структурных элементов: Сибирского кратона, Центрально-Таймырского аккреционного пояса, ветвей Верхояно-Чукотской покровно-складчатой системы и хребта Гаккеля. Геологическое строение Лаптевоморского шельфа представлено рифтогенной структурой террасированных грабенов и горстов, испытавших сдвиговые деформации [26].

Шельф моря Лаптевых имеет статус перспективной нефтегазоносной провинции [27]. По данным многоканальной сейсморазведки, в северной и

северо-восточной части шельфа моря Лаптевых были обнаружены потенциальные залежи/ловушки газа [28]. Более того, спорадическое распространение многолетнемерзлых пород в зоне внешнего шельфа [5] также может служить аргументом в пользу миграции глубинных углеводородов [22].

Таким образом, данный регион представляется одним из наиболее сложных и интересных в контексте изучения природы флюида, который разгружается в районах метановых сипов, с сейсмологической и геодинамической точек зрения [29].

Фактический материал

В данной работе было проанализировано 9 образцов донных осадков, отобранных на двух фоновых станциях (6958, 6984) и на одной «сиповой» станции (6948) с задокументированным активным потоком метана. Образцы отобраны в ходе рейса АМК-82 на борту НИС «Академик М. Келдыш» осенью 2020 г. Расположение станций представлено на рис. 1. Подробная информация о точках отбора представлена в табл. 1.

Образцы отбирались с использованием мультикорера и нарезались послойно на горизонты. Для анализа были взяты образцы (0–1 см; 6–8,5 см; 12–17,5 см), соответствующие верхнему окисленному, промежуточно смешанному и нижележащему восстановленному горизонтам. После отбора пробы были подвергнуты заморозке и хранились при температуре $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ до начала пробоподготовительных работ. Перед использованием вся химическая посуда, контактирующая с образцами и растворами, была обработана 10 % раствором азотной кислоты (10 % HNO_3) и промыта деионизованной водой Milli-Q.

Разморозка и сушка образцов производились при комнатной температуре. Обломки горных пород, визуальные примеси, остатки раковин и растений тщательно удаляли из растаявших осадков перед измельчением. Гомогенизировались образцы вручную с использованием фарфоровой ступки и пестика. Смешения образцов не допускалось. Для исследования отбиралась фракция $<0,01\text{ см}$.

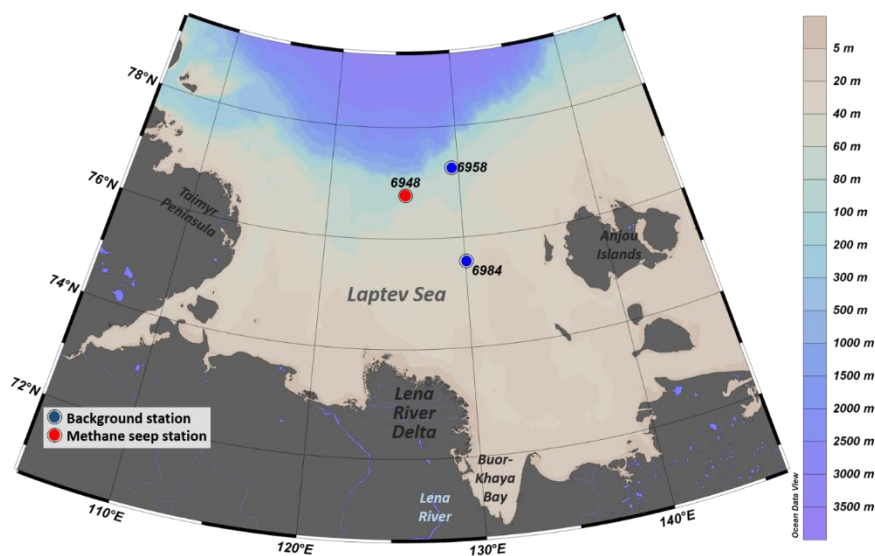


Рис. 1. Расположение станций отбора образцов донных осадков

Fig. 1. Map of sampling stations for sediments

Таблица 1. Информация по станциям отбора

Table 1. Information on sampling stations

Станция Station	Широта Latitude	Долгота Longitude	Горизонт, см Horizon, sm	Alk (μM)	Eh	pH	Сип/фон Seep/background
6948	76,77783	125,82117	0	–	48	7,42	Сип/Seep
			8	–	–	–	
			12	–	–	–	
6958	77,25333	129,49066	0	–	-189	7,17	Фон/Background
			6	5200	-224	7,53	
			12,5	6000	-212	7,34	
6984	75,5625	130,07651	1	6375	-70	7,31	Фон/Background
			8,5	7875	-165	7,46	
			17,5	8250	-185	7,61	

Методы исследования

Работы по определению форм нахождения элементов в донных осадках выполнялись по широко используемой регламентированной методике Справочного бюро европейского сообщества (the European Community Bureau of Reference (BCR) [23] в модификации [24]. Фракционирование, или последовательные вытяжки, направлено на селективное разрушение конкретных ионных связей с целью разделения элементов на четыре геохимические фракции:

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

В методике селективных вытяжек BCR отсутствует получение остаточной фракции, её рекомендуют получать последующим кислотным разложением в плавиковой, азотной, хлорной кислоте, *aqua regia* [1, 24].

В рамках данного 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 ту часть элементов, которая связана с минеральным скелетом, что обеспечивается применением экстракции азотной кислотой на финальной стадии [30].

В то же время кислотное разложение концентрированной азотной кислотой эквивалентно полному разложению (учитывая связанные с силикатами элементы) в *aqua regia* (3:1:1 HCl:HNO₃:H₂O) для Ba, Co, Fe, Ca и Mn [31].

Для анализа использовалась навеска осадка массой, приближенной к 1 г (измеренная с погрешностью 0,0005 г). Работы проводились с использованием стерильных конических полипропиленовых флаконов объемом 50 мл. 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 деионизованная вода Milli-Q. Вся посуда перед использованием промывалась раствором 10 % азотной кислоты. Пошаговый цикл работ по селективному извлечению элементов из донных осадков представлен в табл. 2. Все этапы и приготовление растворов детально расписаны в методике G. Rauret [24].

Каждый этап пошаговой экстракции длился не менее 16 часов при комнатной температуре (22±5 °C) с использованием шейкера согласно методике [24]. 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 деионизованной воды, встряхивали в течение 15 мин на шейкере и центрифугировали 20 мин при 3000 об/мин. Затем надосадочную жидкость декантировали.

Таблица 2. Шаги селективного выщелачивания методом BCR

Table 2. Brief steps for BCR sequential extraction

Шаг Step	Фракция Fraction	Целевая фаза Target phase	Экстрагирующий раствор Extraction solution [24]
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 ₃ COOH (40 мл) Solution A: 0.11 mol/l acetic acid CH ₃ 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 ₃ OH)Cl при pH 1,5 (40 мл) Solution B: 0.5 mol/L hydroxylammonium chloride (NH ₃ 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 ₂ O ₂ 30 % (20 мл – нагревание и выпаривание) (раствор С) с последующим добавлением 1,0 моль/л ацетата аммония CH ₃ COONH ₄ при pH 2 (50 мл) (раствор D) Solution C+D: Hydrogen peroxide H ₂ O ₂ 30% (20 ml – heating and evaporation) (solution C) followed by the addition of 1.0 mol/l ammonium acetate CH ₃ COONH ₄ at pH 2 (50 ml) (solution D)
4	Остаточная Residual	Оставшиеся, не связанные с силикатами элементы Remaining, non-silicate bound metals [32]	Концентрированная азотная кислота HNO ₃ Concentrated nitric acid HNO ₃

Таблица 3. Усредненные по станциям содержания химических элементов в донных осадках, мг/кг

Table 3. Resulting contents of chemical elements in bottom sediments averaged over station, mg/kg

Станция/Station	Be	Mg	Al	P	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
6948	0,21	2035	1663	457	2634	22,26	12,29	211	4922	4,39	7,70
6958	0,33	2026	1722	463	1326	24,58	11,55	200	5308	3,48	8,43
6984	0,27	2153	1975	404	1400	16,51	10,39	135	6888	3,32	6,75
Станция/Station	Cu	Zn	As	Sr	Mo	Sn	Sb	Ba	W	Th	U
6948	6,81	13,31	2,94	18,92	2,65	0,02	0,01	5,59	0,01	2,02	0,82
6958	5,02	15,91	2,22	9,94	0,43	0,02	0,02	5,53	0,01	2,89	1,58
6984	4,75	15,69	2,97	10,66	0,59	0,02	0,02	6,13	0,01	3,10	0,66

Согласно методике [24], двукратным нагреванием и выпариванием на водяной бане (85 ± 2 °C) проводились работы с раствором С (табл. 2). Все этапы и приготовление растворов детально описаны в методике G. Rauret [24].

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 выявление 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 сиповой и фоновых станций (в т. ч. к некоторым щелочноземельным металлам, металлоидам).

При сравнении сиповой и фоновых станций по умолчанию было принято связать аутигенное карбонатообразование с положительным приращением обменной, кислоторастворимой фракции, а сдвиг геохимической среды в сторону аутигенного сульфидообразования через изменение окисляемой фракции.

Полученные фракции анализировались методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой ICP-MS с измерением 73 элементов (ICP-MS, NexIon 300D, Perkin Elmer, Waltham, MA, USA).

Общий органический углерод (Total organic carbon – TOC, %) и другие пиролитические параметры (S_1 ($S_{1r}+S_{2a}$) – экстрагируемая часть, легкие углеводороды, S_2 (S_{2b}) – относительно термолabile соединения, обогащенные водородом – биополимеры, S_3 – кислородосодержащее ОВ или геополимеры/протокероген, MinC, % – содержание неорганического углерода) – определялись методом пиролиза на приборе «Rock-Eval 6 Turbo» компании VINCI Technologies в режиме «Reservoir». Температурная программа: старт нагрева образца – 180 °C, выдержка 10 мин, далее нагрев до 650 °C со скоростью 25 °C/мин.

Результаты и обсуждения

Результаты селективного выщелачивания образцов донных осадков, соответствующие формам нахождения химических элементов: связанные с

карбонатами (I), оксидами/гидроксидами Fe и Mn (II), с ОВ и сульфидами (III) и прочно связанные с остаточными (не связанные с силикатами) минеральными фазами (IV)), представлены на рис. 2. При визуализации диаграмм накопления использовались усредненные значения по трем горизонтам для каждой станции, фоновые станции ввиду схожести поведения химических элементов также были усреднены.

Изначальная выборка из 73 элементов была сокращена до 22, исходя из отклика на разгрузку метан-содержащих флюидов. В выборку также были включены редокс-чувствительные элементы.

В табл. 3 представлены средние значения концентраций элементов, рассчитанные как средне-взвешенные величины с учетом долей, приходящихся на каждую фракцию. Полученные концентрации в разы меньше референсных значений по кларку верхней части континентальной коры [33], за исключением магния и молибдена. Данное различие обусловлено аналитическими потерями и неполным растворением остаточной фракции (силикатов) в концентрированной азотной кислоте.

Кислоторастворимая (карбонатная) форма (далее – I фракция) является преобладающей для Sr, Ca (>50 %), что связано с их способностью образовывать самостоятельные карбонатные формы. Помимо этого, значительная роль I фракции фиксируется для Mn, Mg и Sb (20–50 %). Согласно анализу карбонатных корок метановых сипов, доминирующими минеральными фазами в них являются Mg-кальцит и арагонит [34, 35], основой кристаллической решетки которых служат Mg, Ca и Sr.

Согласно литературным данным, в сиповых областях тандемное протекание двух противоположенных потоков – 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 [36–39].

Для Ca, Sr, Mn, Mg в условиях активного поступления метана отмечается увеличение доли I фракции на 7–16 отн. %, что может свидетельствовать об активизации процессов аутигенного карбо-

натообразования. В пользу этого утверждения свидетельствует установленная корреляционная зависимость между указанными элементами и неорганическим углеродом (MinC, %): так, для Ca и Sr коэффициенты корреляции составляют 0,91 и 0,73 соответственно (табл. 5). Более того, на сиповой станции фиксируется незначительный рост содержания MinC (неорганического углерода) на уровне 0,03 % (табл. 4).

Кроме этого, в процессе вторичного карбонатообразования отмечается обогащение вторичной фазы некоторыми микроэлементами [40]. На сиповой станции отмечается увеличение на 5–10 отн. % содержания I фракции для таких элементов, как Ni, U, Co, Zn.

В работе [41] исследовался состав карбонатных корок метановых сипов континентального склона Моря Лаптевых, где согласно ретроструктурному анализу было выявлено, что среди карбонатных минералов преобладают Mg-кальцит, доломит и кутногорит. Также было выявлено, что для исследованных карбонатов отмечается слабое обогащение Co, умеренное и значительное обогащение As, Mo, Sb и значительное обогащение U [41].

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 [1]. Элементы I фракции считаются наиболее подвижными и биологически доступными, что указывает на повышенную доступность токсичных элементов.

Восстанавливаемая форма (далее – II фракция) атрибутирована с оксидами и гидроксидами железа и марганца. Для Fe, Mn доля указанной фракции не превышает 35 %. На сиповой станции II фракция играет доминирующую роль для Sn и V (>50 %). На рис. 2 видно, что для большинства элементов наблюдается тренд к незначительному уменьшению доли II фракции, за исключением олова, вольфрама и ванадия. Эмиссионные потоки сдвигают фракционные соотношения в сторону увеличения роли II фракции для Sn (+38 отн. %), V, Fe (+10 отн. %) и уменьшения доли W (–21 отн. %), Mn, Ca, Sr (на уровне 10 отн. %).

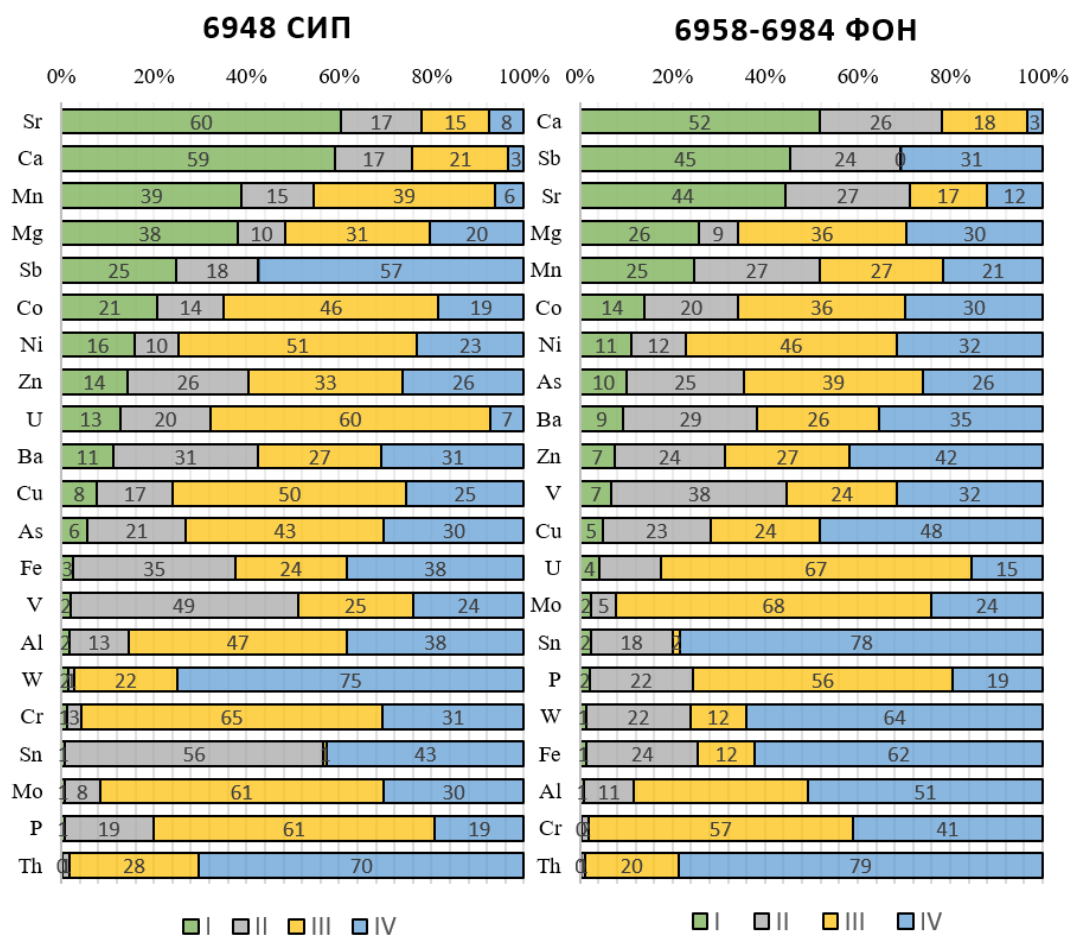


Рис. 2. Усредненные значения долей форм нахождения элементов
 Fig. 2. Averaged values of element occurrence forms

Снижение доли II фракции для некоторых элементов может быть обусловлено дезагрегацией их как элементов-примесей в среду из-за разрушения оксидов Fe/Mn [42]. Оксиды и гидроксиды железа и марганца, присутствующие в виде конкреций, цементирующего материала и налетов на других минералах, могут играть важную роль в связывании элементов при своей нестабильности в восстановительных условиях [1]. Данный факт обуславливает истощение восстанавливаемой фракции при сдвиге среды в сторону аутигенного карбонатообразования и повышения щелочности среды, характерных для сиповых участков. Также не исключается перераспределение восстанавливаемой фракции в карбонатную.

В дополнении, по данным селективного выщелачивания, зафиксирован потенциальный процесс разрушения оксидов Mn и образования оксидов Fe. Однако корреляции между W, Ca, Sr и Mn отсутствуют (табл. 5).

Окисляемая фракция (далее – III фракция) является преобладающей для значительного количества элементов. Так, доля III фракции >50 % зафиксирована для Mo, Cr, U, P, Cu, Ni. Для широкого спектра элементов на долю окисляемой фракции приходится от 30 до 50 %: Mg, Zn, Mn, As, Co, Al. Эмиссия метана визуально сдвигает геохимические условия в сторону роста вклада окисляемой фракции (рис. 2). Самые амплитудные изменения отмечаются для Cu (+27 отн. %), менее существенные на уровне +10 отн. % – для Mn, Fe, W, Co.

В точках сиповой активности метаболизм сульфатредуцирующих бактерий благотворно влияет на обильное образование сероводорода, что, соответственно, активизирует осаждение аутигенных сульфидов с одновременным связыванием d-металлов (Fe, Mn, Co и Cu) [43–47]. Так, наличие в карбонатном цементе фрамбоидального пирита указывает на высокую активность бактериальной сульфатредукции при анаэробном окислении метана, а высокие корреляции между содержанием пирита и As, Sb и Co указывают на роль сульфидов железа в накоплении некоторых редокс-чувствительных микроэлементов [41].

Влияние сиповой активности на увеличение доли III фракции для меди, кобальта и железа может быть косвенным свидетельством образования не только аутигенного пирита, но и сульфидов меди (халькопирита с вторичными ковеллином и халькозином), а также сульфида кобальта – линнеита.

Окисляемая фракция ассоциирована не только с сульфидами, но и с ОВ, при окислении и разрушении которого может происходить десорбция связанных с ОВ элементов в окружающую среду [1]. Некоторые пиролитические параметры для исследуемых образцов приведены в табл. 4. Корреляци-

онные отношения между органическими и неорганическими параметрами отражены в табл. 5. Значимые коэффициенты корреляции зафиксированы для высокомолекулярного ОВ и Al, Fe, Zn, Ba.

Как видно из дендрограммы корреляционной матрицы геохимического спектра по средневзвешенным содержаниям и некоторым пиролитическим параметрам, геохимические спектры образуют восемь значимых микроассоциаций {Co-Mn-Cu-Ca; Mo-Sr; Mn-P; W-S₁; As, Ba, Fe, V; S₃-Th-TOC-S₂-Zn-Al-Mg; Sn-Cr; Ni-U-Sb-Be} (рис. 3).

Таблица 4. Пиролитические параметры, усредненные по станциям

Table 4. Pyrolytic parameters averaged over stations

Станция Station	S ₁	S ₂	S ₃	TOC	MINC
	мг/г/mg/g			%	
6948	0,50	0,57	1,70	0,74	0,18
6958	0,43	0,54	1,73	0,82	0,15
6984	0,48	0,79	2,16	1,15	0,15

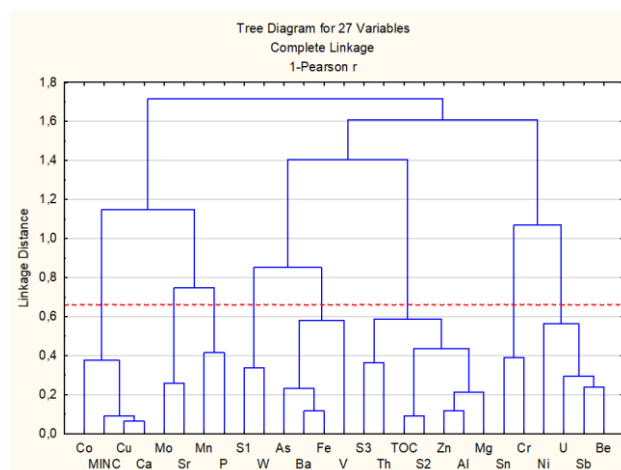


Рис. 3. Дендрограмма корреляционной матрицы геохимического спектра по содержанию химических элементов и пиролитическим параметрам

Fig. 3. Dendrogram of the correlation matrix based on the contents of chemical elements and pyrolytic parameters

Остаточная фракция (далее – IV фракция) является преобладающей для W, Th, Sb, Sn, Fe, Al (>50 %) в донных осадках фоновых станций и для W, Th и Sb для сиповых станций. 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 [1].

В свою очередь, обломочная фракция для образцов сиповой станции континентального склона моря Лаптевых представлена кварцем, полевыми шпатами и глинистыми минералами [41]. По дан-

ным рентгеноструктурного анализа в исследовании [48] было выявлено, что по минералогическому составу сиповые станции близ прибрежной зоны и у континентального склона на внешнем шельфе очень близки по литологии, за исключением вариации по долям глинистых минералов. Преобладающими минеральными фазами является кварц ($\approx 30\text{--}35\%$) и плагиоклаз ($\approx 20\text{--}25\%$), в меньшей степени калиево-полевые шпаты ($\approx 10\text{--}15\%$), глинистые минералы ($\approx 10\text{--}15\%$) и амфиболы (менее 5%). В свою очередь глинистые минералы представлены монтмориллонитом, иллит-монтмориллонитом, иллитом, хлоритом и каолинитом [48]. Концентрированная азотная кислота не способна растворить элементы, находящиеся в кристаллической решетке силикатных и алюмосиликатных минералов [30], инертные в гипергенном процессе.

Визуально видна тенденция к снижению доли IV фракции на сиповой станции, что говорит о переходе элементов из инертной в подвижную форму. Наиболее значимые снижения доли IV фракции зафиксированы для Cu (-23%), Fe (-24%)

и Sn (-36%), чуть меньшие – на уровне $-10\text{--}20\%$ отн. % – характерны для Cr, Co, Al, Mn, Zn. Также присутствуют элементы, для которых наблюдается обратная тенденция к росту доли остаточной фракции – сурьма ($+27\%$) и вольфрам ($+11\%$). В целом на совокупность III и IV форм приходится от $40\text{--}90\%$ от общего количества элемента.

Поток метан-содержащего флюида способствует изменению геохимической среды и, как следствие, влияет на особенности поведения химических элементов в гипергенных процессах. Указанные особенности можно проследить на основе анализа соотношения подвижных и инертных форм химических элементов (рис. 5). Под подвижной формой понимается сумма I, II и III фракций. В свою очередь, остаточная фракция (IV) считается инертной [24].

Диффузные потоки метана приводят к увеличению подвижности большей части рассмотренных химических элементов от 5 до 36% отн. %. Однако также зафиксированы элементы, для которых наблюдается обратная тенденция (Sb, W, Mo, As).

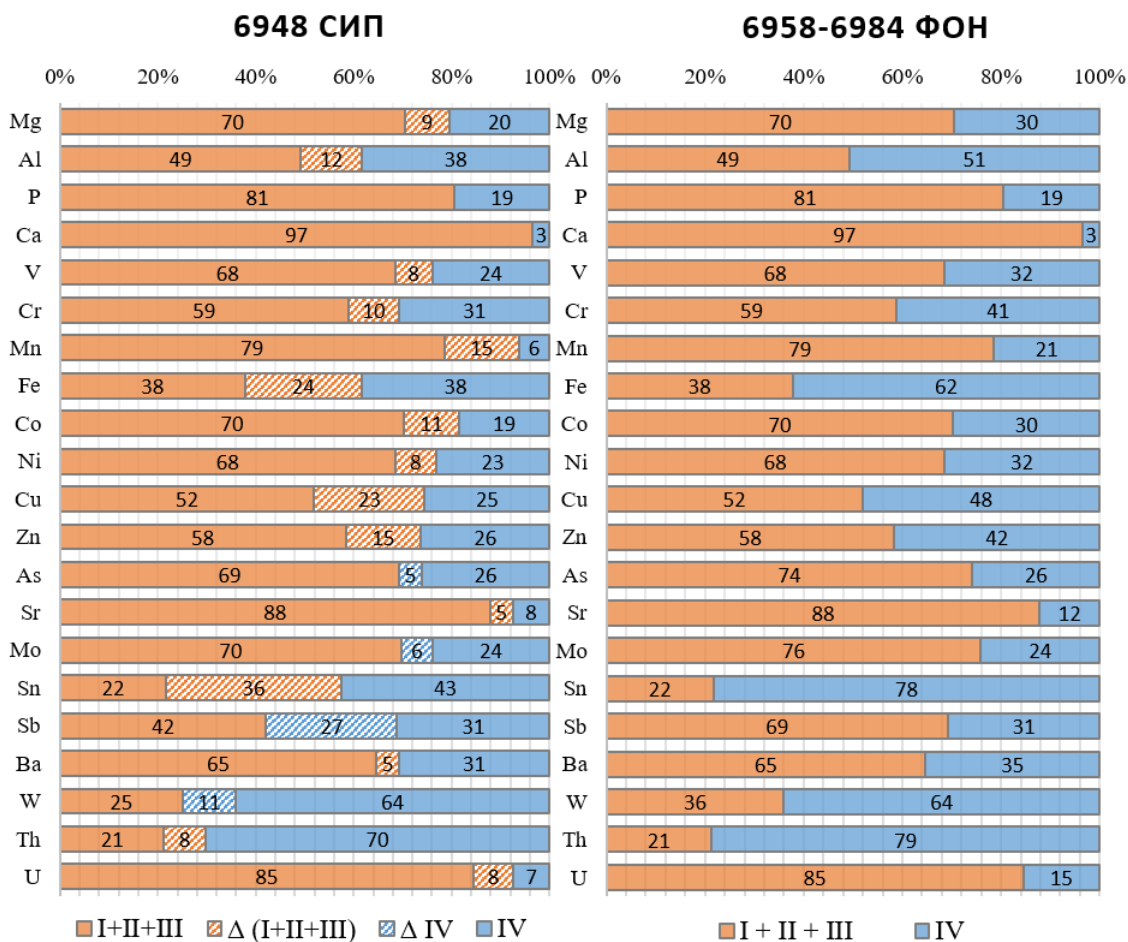


Рис. 5. Динамика изменения инертной и подвижных форм нахождения химических элементов
 Fig. 5. Dynamics of inert and mobile occurrence forms of chemical elements

Таблица 5. Коэффициенты парной корреляции между рассмотренными элементами для изученных станций

Table 5. Pair correlation coefficient matrix for selected elements of the studied stations

	Be	Mg	Al	P	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Mo	Sn	Sb	Ba	W	Th	U	S1	S2	S3	TOC	MINC
Be	1																										
Mg	0,45	1																									
Al	0,40	0,80*	1																								
P	-0,33	0,21	0,09	1																							
Ca	-0,34	-0,25	-0,38	0,23	1																						
V	0,30	0,70	0,40	0,55	-0,21	1																					
Cr	0,33	0,06	0,18	-0,39	-0,37	0,10	1																				
Mn	-0,39	-0,18	-0,28	0,58	0,43	0,18	-0,51	1																			
Fe	0,10	0,71	0,82	0,47	-0,16	0,43	-0,33	0,23	1																		
Co	-0,29	-0,45	-0,45	-0,15	0,66	-0,25	0,29	0,31	-0,49	1																	
Ni	0,44	0,15	0,22	0,36	0,19	0,43	0,39	0,02	0,05	0,23	1																
Cu	-0,24	-0,01	-0,15	0,37	0,93	0,05	-0,17	0,40	0,00	0,65	0,42	1															
Zn	0,67	0,79	0,88	0,19	-0,26	0,52	0,08	-0,12	0,77	-0,44	0,47	-0,03	1														
As	-0,39	0,35	0,43	0,73	-0,04	0,42	-0,34	0,62	0,79	-0,20	-0,02	0,09	0,32	1													
Sr	-0,45	0,16	-0,06	0,55	0,82	0,24	-0,35	0,57	0,23	0,50	0,17	0,89	-0,04	0,42	1												
Mo	-0,55	0,27	-0,05	0,39	0,38	0,40	0,01	0,25	0,07	0,37	-0,08	0,50	-0,23	0,37	0,74	1											
Sn	-0,07	-0,44	-0,01	-0,39	-0,26	-0,27	0,61	-0,26	-0,33	0,35	0,19	-0,26	-0,19	-0,20	-0,39	-0,20	1										
Sb	0,76	0,16	0,40	-0,44	-0,53	0,13	0,73	-0,60	-0,10	-0,12	0,51	-0,40	0,47	-0,42	-0,64	-0,53	0,56	1									
Ba	0,04	0,80	0,79	0,50	-0,41	0,64	-0,11	0,07	0,88	-0,59	-0,01	-0,19	0,65	0,77	0,12	0,28	-0,27	-0,05	1								
W	-0,31	0,08	0,18	0,10	-0,54	0,31	0,41	0,16	0,15	0,02	-0,17	-0,41	-0,08	0,49	-0,14	0,34	0,44	0,07	0,43	1							
Th	0,49	0,59	0,63	0,23	-0,16	0,26	-0,48	-0,04	0,75	-0,72	0,09	-0,13	0,78	0,28	-0,08	-0,40	-0,50	0,09	0,55	-0,40	1						
U	0,71	0,11	0,16	-0,30	0,04	0,15	0,36	-0,49	-0,22	0,06	0,63	0,09	0,36	-0,61	-0,22	-0,36	0,28	0,73	-0,28	-0,46	0,19	1					
S1	0,17	0,68	0,64	-0,01	-0,58	0,48	0,57	-0,28	0,40	-0,23	-0,01	-0,31	0,42	0,33	-0,13	0,33	0,06	0,30	0,67	0,66	0,00	-0,20	1				
S2	0,11	0,73	0,83	0,13	-0,51	0,27	0,01	-0,17	0,81	-0,61	-0,22	-0,35	0,62	0,58	-0,12	0,06	-0,22	0,05	0,87	0,36	0,54	-0,35	0,74	1			
S3	0,08	0,41	0,74	0,18	0,02	0,07	-0,30	0,23	0,85	-0,20	0,06	0,09	0,67	0,60	0,20	-0,13	-0,01	0,01	0,57	0,03	0,64	-0,06	0,13	0,59	1		
TOC	0,28	0,56	0,82	-0,12	-0,53	0,01	-0,04	-0,23	0,76	-0,62	-0,24	-0,45	0,66	0,39	-0,32	-0,31	-0,10	0,21	0,66	0,17	0,65	-0,18	0,52	0,91	0,71	1	
MINC	-0,09	-0,08	-0,06	0,16	0,91	-0,13	-0,18	0,26	0,01	0,62	0,44	0,92	0,07	-0,05	0,73	0,23	-0,08	-0,20	-0,29	-0,55	0,01	0,32	-0,46	-0,38	0,26	-0,33	1

*Значимые коэффициенты корреляции ($R > 0,66$; при $p = 0,95$ и $n = 9$) выделены красным полужирным.

Significant correlation coefficients ($R > 0,66$; at $p = 0,95$ and $n = 9$) are in bold red.

Заключение

В результате данного исследования были определены формы нахождения элементов с использованием метода последовательной экстракции по широко используемой регламентированной процедуре BCR. Было выявлено, что эмиссия метана приводит к увеличению подвижности большинства рассматриваемых элементов (кроме Sb, W, P, Ca).

Разгрузка метан-содержащих флюидов является значимым фактором в формировании геохимической среды, влияющим как на миграцию, так и на перераспределение форм нахождения химических элементов. В местах задокументированной сиповой активности наблюдается тенденция к росту карбонатной и окисляемой фракций химических элементов. Это свидетельствует о, возможно, протекающих в СМТЗ процессах аутигенного карбонато- и сульфидообразования [13, 22]. Дополнительно в пользу сдвига среды в сторону аутигенного карбонатообразования на сиповой станции указывает увеличение пиролитического параметра MinC на 0,03 %, коррелирующего с Ca и Sr.

Кроме этого, продемонстрированы процессы перераспределения химических элементов при протекании вторичного минералообразования. Уста-

новлено, что процесс разгрузки метан-содержащих флюидов играет значительную роль в обогащении аутигенных карбонатов U, Ni, Zn Co, оксидов железа – Sn и V, аутигенных сульфидов – Co, Mn и W. Также не исключается образование не только аутигенного пирита, но и халькопирита, а также самостоятельных вторичных сульфидов – ковеллина, халькозина и линнеита.

Сиповая активность не сказывается на величинах пиролитических параметров, характеризующих ОВ, однако установлена значимая корреляция между высокомолекулярным ОВ и Al, Fe, Zn, Ba.

Поведение химических элементов в донных осадках контролирует сложная комбинация физических, биологических и химических процессов [1, 47], формирующих и определяемых геохимической обстановкой и влияющих на перераспределение химических элементов между компонентами среды.

Полученные результаты могут стать основой для выявления наиболее эффективных химических индикаторов разгрузки глубинного флюида на шельфе моря Лаптевых, и в перспективе – в других морях МВА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химический анализ в геологии и геохимии / науч. ред. Г.Н. Аношин. – Новосибирск: Академическое издательство «Гео», 2016. – 622 с.
2. Barnes R.O., Goldberg E.D. Methane production and consumption in anoxic marine sediments // *Geology*. – 1976. – Vol. 4. – № 5. – P. 1977–1984.
3. Current rates and mechanisms of subsea permafrost degradation in the East Siberian Arctic Shelf / N. Shakhova, I.P. Semiletov, O. Gustafsson, V.I. Sergienko, L.I. Lobkovsky, O.V. Dudarev, V. Tumskoy, M.N. Grigoriev, A. Mazurov, A. Salyuk, R.A. Ananiev, A. Koshurnikov, D. Kosmach, A.N. Charkin, N. Dmitrevsky, V.N. Karnaukh, A.Y. Gunar, A. Meluzov, D. Chernykh // *Nature Communications*. – 2017. – Vol. 8. – № 15872.
4. The East Siberian Arctic Shelf: towards further assessment of permafrost-related methane fluxes and role of sea ice / N. Shakhova, I. Semiletov, V. Sergienko, L. Lobkovsky, V. Yusupov, A. Salyuk, A. Salomatin, D. Chernykh, D. Kosmach, G. Panteleev, D. Nicolsky, V. Samarkin, S. Joye, A. Charkin, O. Dudarev // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. – 2015. – Vol. 373. – № 2052 – P. 1–13.
5. Methane seeps on the outer shelf of the Laptev Sea: characteristic features, structural control, and benthic fauna / B. Baranov, S. Galkin, A. Vedenin, K. Dozorova, A. Gebruk, M. Flint // *Geo-Marine Letters*. – 2020. – Vol. 40. – P. 541–557.
6. Ebullition and storm-induced methane release from the East Siberian Arctic Shelf / N.E. Shakhova, I.P. Semiletov, I. Leifer, V. Sergienko, A. Salyuk, D. Kosmach, D. Chernykh, C. Stubbs, D. Nicolsky, V. Tumskoy // *Nature Geoscience*. – 2014. – Vol. 7. – P. 64–70.
7. Extensive methane venting to the atmosphere from sediments of the east siberian arctic shelf / N.E. Shakhova, I.P. Semiletov, A. Salyuk, V. Yusupov, D. Kosmach, O. Gustafsson // *Science*. – 2010. – Vol. 327. – P. 1246–1250.
8. Ruppel C.D., Kessler J.D. The interaction of climate change and methane hydrates // *Reviews of Geophysics*. – 2017. – Vol. 55. – P. 126–168.
9. Ruppel C.D. Permafrost-associated gas hydrate: Is it really approximately 1 % of the global system? // *J. Chem. Eng. Data*. – 2015. – Vol. 60. – P. 429–436.
10. Extremes, abrupt changes and managing risk / M. Collins, M. Sutherland, L. Bouwer, S.M. Cheong, T. Frölicher, H. Jacot Des Combes, M. Koll Roxy, I. Losada, K. McInnes, B. Ratter, E. Rivera-Arriaga, R.D. Susanto, D. Swingedouw, L. Tibig // *In IPCC Special Report on the Ocean and Cryosphere in a Changing Climate*. – Cambridge: Cambridge University Press, 2019. – P. 589–655.
11. Majorowicz J.A., Safanda J., Osadetz K. Inferred gas hydrate and permafrost stability history models linked to climate change in the Beaufort-Mackenzie Basin, Arctic Canada // *Climate of the Past*. – 2012. – Vol. 8. – P. 667–682.
12. Comiso J.J. Large decadal decline of the arctic multiyear ice cover // *Journal of Climate*. – 2012. – Vol. 25. – P. 1176–1193.
13. Methane as an organic matter source and the trophic basis of a Laptev Sea cold seep microbial community / A.S. Savvichev, V.V. Kadnikov, M.D. Kravchishina, S.V. Galkin, A.N. Novigatskii, P.A. Sigalevich, A.Yu. Merkel, N.V. Ravin, N.V. Pimenov, M.V. Flint // *Geomicrobiology Journal*. – 2018. – Vol. 35. – № 5. – P. 411–423.

14. On the possibility of aerobic methane production by pelagic microbial communities of the Laptev Sea / O.S. Samylina, I.I. Rusanov, I.Yu. Tarnovetskii, E.V. Yakushev, A.A. Grinko, E.E. Zakharova, A.Yu. Merkel, T.A. Kanapatskiy, I.P. Semiletov, N.V. Pimenov // *Microbiology*. – 2021. – Vol. 90. – № 2. – P. 145–157.
15. Methane production in aerobic oligotrophic surface water in the central Arctic Ocean / E. Damm, E. Helmke, S. Thoms, U. Schauer, E. Nöthig, K. Bakker, R.P. Kiene // *Biogeosciences*. – 2010. – Vol. 7 – P. 1099–1108.
16. Methane excess production in oxygen-rich polar water and a model of cellular conditions for this paradox / E. Damm, S. Thoms, A. Beszczynska-Möller, E. Nöthig, G. Kattner // *Polar Science*. – 2015. – Vol. 9. – P. 327–334.
17. The origin of methane in the East Siberian Arctic Shelf unraveled with triple isotope analysis / C.J. Sapart, N. Shakhova, I. Semiletov, J. Jansen, S. Szidat, D. Kosmach, O. Dudarev, C. Veen, M. Egger, V. Sergienko, A. Salyuk, V. Tumskey, J.L. Tison, T. Rockmann // *Biogeosciences*. – 2017. – Vol. 14. – P. 2283–2292.
18. Source apportionment of methane escaping the subsea permafrost system in the outer Eurasian Arctic Shelf / J. Steinbach, H. Holmstrand, K. Shcherbakova, D. Kosmach, V. Brüchert, N. Shakhova, A. Salyuk, C.J. Sapart, D. Chernykh, R. Noormets, I. Semiletov, Ö. Gustafsson // *Proceedings of the National Academy of Science*. – 2021. – Vol. 118. – № 10.
19. Composition of sedimentary organic matter across the Laptev Sea shelf: evidences from rock-eval parameters and molecular indicators / E. Gershelis, A. Grinko, I. Oberemok, E. Klevantseva, N. Poltavskaya, A. Ruban, D. Chernykh, A. Leonov, N. Guseva, I. Semiletov // *Water*. – 2020. – Vol. 12. – № 3511 – P. 1–21.
20. 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 // *Russian Geology and Geophysics*. – 2020. – Vol. 61. – № 4. – P. 456–477.
21. Late Mesozoic and Cenozoic geodynamics of the Arctic region: implications for abiogenic generation of hydrocarbons / N. Sorokhtin, L. Lobkovsky, I. Semiletov, E. Shipilov, S. Nikiforov, N. Kozlov, N. Shakhova, R. Ananiev, D. Alekseev // *Geosciences*. – 2023. – Vol. 13. – № 3:68.
22. 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.
23. 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 / A.M. Ure, Ph. Quevauviller, H. Muntau, B. Griepink // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. – 1993. – Vol. 51. – 135.
24. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials / G. Rauret, J.F. Lopez-Sanchez, A. Sahuquillo, R. Rubio, C. Davidson, A. Ure, Ph. Quevauviller // *J. Environ. Monitor.* – 1999. – Vol. 1 – P. 1275–1279.
25. Добровольский А.Д., Залогин Б.С. *Моря СССР*. – М.: Изд-во МГУ, 1982. – 192 с.
26. Качественная и количественная оценка перспектив нефтегазоносности шельфа моря Лаптевых / М.Б. Скворцов, А.Д. Дзюбло, О.В. Грушевская, М.Н. Кравченко, И.В. Уварова // *Геология нефти и газа*. – 2020. – № 1. – С. 5–19.
27. Начальные геологические ресурсы углеводородов шельфа моря Лаптевых / А.Ф. Сафронов, А.И. Сивцев, О.Н. Чалая, И.Н. Зуева, А.Н. Соколов, Г.С. Фрадкин // *Геология и геофизика*. – 2013. – Т. 54. – № 8. – С. 1275–1279.
28. Дегазация Земли в Арктике: дистанционные и экспедиционные исследования катастрофического Сеяхинского выброса газа на полуострове Ямал / В.И. Богоявленский, О.С. Сизов, А.В. Мажаров, И.В. Богоявленский, Р.А. Никонов, А.В. Кишанков, Т.Н. Каргина // *Арктика: экология и экономика*. – 2019. – № 1 (33). – С. 88–105.
29. Features of seismological observations in the Arctic Seas / A.A. Krylov, M.A. Novikov, S.A. Kovachev, K.A. Roginskiy, D.A. Ilinsky, O.Y. Ganzha, V.N. Ivanov, G.K. Timashkevich, O.S. Samylina, L.I. Lobkovsky, I.P. Semiletov // *Journal of Marine Science and Engineering*. – 2023. – Vol. 11. – № 2221.
30. Слесарь Н.И. *Методические основы анализа объектов*. – СПб.: Изд-во ВВМ, 2015. – 40 с.
31. Evaluation of nitric acid extraction of elements from soils and sediments in two watersheds in east tennessee / Y. Huangfu, M.E. Essington, S.A. Hawkins, F.R. Walker, J.S. Schwartz, A.C. Layton, R.A. Hull // *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. – 2019. – V. 50. – № 11. – P. 1358–1369.
32. Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia / K. Nemati, N.K. Abu Bakar, M.R. Abas, E. Sobhanzadeh // *Journal of Hazardous Materials*. – 2011. – Vol. 192 – № 1. – P. 402–410.
33. Григорьев Н.А. Среднее содержание химических элементов в горных породах, слагающих нижнюю часть континентальной коры // *Геохимия*. – 2003. – № 7. – С. 785–792.
34. Matsumoto R.V. Carbonate Crust Formed by Hydrocarbon Seepage on the Continental Shelf of Baffin Island Northeast Canada // *Geochemistry Journal*. – 1990. – Vol. 24. – P. 143–158.
35. Characteristic property of the formation of authigenic minerals in bottom sediments of the South Caspian Basin under hydrogen sulfide contamination conditions / N.V. Kozina, L.Ye. Reykhard, O.M. Dara, V.V. Gordeev // *Oceanology*. – 2021. – Vol. 61 – № 6. – P. 1006–1015.
36. Geochemistry of cold seepage-impacted sediments: Per-ascensum or per-descensum trace metal enrichment / N. Tribouillard, E.A. du Chatelet, A. Gay, F. Barbecot, P. Sansjofre, J.L. Potdevin // *Chemical Geology*. – 2013. – Vol. 340. – P. 1–12.
37. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation methane / A. Boetius, K. Ravenschlag, C.J. Schubert, D. Rickert, F. Widdel, A. Gleseke, R. Amann, B.B. Jørgensen, U. Witte, O. Pfannkuche // *Nature*. – 2000. – Vol. 407. – P. 623–626.
38. Reeburgh W.S. Oceanic methane biogeochemistry // *Chemical Review*. – 2007. – Vol. 107. – P. 486–513.
39. Геохимические особенности донных осадков в областях разгрузки метан-содержащих флюидов на внешнем шельфе моря Лаптевых / А.С. Рубан, М.А. Рудмин, А.К. Мазуров, Я.В. Милевский, И.П. Семилетов, Е.В. Гершелис, О.В. Дударев // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2021. – Т. 332. – № 12. – С. 76–89.

40. Veizer J. Chemical diagenesis of carbonates: theory and application of trace element technique // *Stable Isotope in Sedimentary Geology*. – 1983. – Vol. 10. – P. 3–100.
41. 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. – P. 13.
42. Enrichment of trace metals (V, Cu, Co, Ni, and Mo) in Arctic sediments – from Siberian Arctic shelves to the basin / L. Li, X. Wang, Y. Ren, H. Su, L. Hu, G. Yang, Z. Li, A.A. Bosin, A.S. Astakhov, J. Chen, Y. Liu, X. Shi // *Journal of Geophysical Research: Oceans*. – 2021. – Vol. 126. – e2020JC016960.
43. Martens C.S., Berner R.A. Methane production in the interstitial waters of sulfate-depleted marine sediments // *Science*. – 1974. – Vol. 185. – P. 1167–1169.
44. Pierre C. Origin of the authigenic gypsum and pyrite from active methane seeps of the southwest African Margin // *Chem. Geol.* – 2017. – Vol. 449 – P. 158–164.
45. Леин А.Ю., Иванов М.В. Биогеохимический цикл метана в океане. – М.: Наука, 2009. – 464 с.
46. Trace element distribution in methane-seep carbonates: the role of mineralogy and dissolved sulfide / D.J. Smrzka, Y.Lu. Zwicker, Y. Sun, D. Feng, P. Monien, G. Bohrmann, J. Peckmann // *Chemical Geology*. – 2021. – Vol. 580 – 120357.
47. Даувальтер В.А. Геоэкология донных отложений. – Мурманск: Изд-во МГТУ, 2012. – 242 с.
48. The influence of cold seepage on the grain size and geochemistry of sediments from the Laptev Sea shelf / A. Ruban, T. Tesi, E. Yaroshchuk, D. Kosmach, M. Rudmin, E. Gershelis, O. Dudarev, A. Mazurov, I. Semiletov // *Marine and Petroleum Geology*. – 2024. – Vol. 160. – № 106638.

Информация об авторах

Ирина Андреевна Оберемок, аспирант отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; младший научный сотрудник международного научного центра в области экологии и вопросов изменения климата автономной некоммерческой образовательной организации высшего образования «Научно-технологический университет "Сириус"», Россия, 354340, пгт Сириус, Олимпийский пр., 1. genuine.i@yandex.ru; <http://orcid.org/0000-0002-8219-2039>

Наталья Владимировна Гусева, доктор геолого-минералогических наук, заместитель директора по научно-образовательной деятельности Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. gusevanv@tpu.ru

Юлия Александровна Моисеева, младший научный сотрудник отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. jamoiseeva@mail.ru; <http://orcid.org/0000-0002-8166-1040>

Дарья Валерьевна Пургина, младший научный сотрудник отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. purginadv@tpu.ru; <http://orcid.org/0000-0001-7169-8264>

Наталина Александровна Полтавская, младший научный сотрудник, ассистент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. geoikigai@tpu.ru

Елена Владимировна Гершелис, кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; исполнительный директор международного научного центра в области экологии и вопросов изменения климата автономной некоммерческой образовательной организации высшего образования «Научно-технологический университет "Сириус"», Россия, 354340, пгт Сириус, Олимпийский пр., 1. gershelis.ev@talantiuspeh.ru; <http://orcid.org/0000-0002-0854-9212>

Игорь Петрович Семилетов, член-корреспондент РАН, доктор географических наук, заведующий лабораторией арктических исследований Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН, Россия, 690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43; профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. ipsemiletov@alaska.edu; <http://orcid.org/0000-0003-1741-6734>

Поступила в редакцию: 20.12.2023

Поступила после рецензирования: 09.01.2024

Принята к публикации: 21.02.2024

REFERENCES

1. *Chemical analysis in geology and geochemistry*. Ed. by G.N. Anoshin. Ros. Novosibirsk, Academic Publ. House "Geo", 2016. 622 p. (In Russ.)
2. Barnes R.O., Goldberg E.D. Methane production and consumption in anoxic marine sediments. *Geology*, 1976, vol. 4, no. 5, pp. 1977–1984.
3. Shakhova N., Semiletov I.P., Gustafsson O., Sergienko V.I., Lobkovsky L.I., Dudarev O.V., Tumskey V., Grigoriev M.N., Mazurov A., Salyuk A., Ananiev R.A., Koshurnikov A., Kosmach D., Charkin A.N., Dmitrevsky N., Karnaukh V.N., Gunar A.Y., Meluzov A., Chernykh D. Current rates and mechanisms of subsea permafrost degradation in the East Siberian Arctic Shelf. *Nature Communications*, 2017, vol. 8, no. 15872.
4. Shakhova N., Semiletov I., 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. 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*, 2015, vol. 373, article 20140451.
5. Baranov B., Galkin S., Vedenin A., Dozorova K., Gebruk A., Flint M. Methane seeps on the outer shelf of the Laptev Sea: characteristic features, structural control, and benthic fauna. *Geo-Marine Letters*, 2020, vol. 40, no. 4, pp. 541–557.
6. Shakhova N.E., Semiletov I.P., Leifer I., Sergienko V., Salyuk A., Kosmach D., Chernykh D., Stubbs C., Nicolsky D., Tumskey V. Ebullition and storm-induced methane release from the East Siberian Arctic Shelf. *Natural Geoscience*, 2014, vol. 7, pp. 64–70.
7. Shakhova N.E., Semiletov I.P., Salyuk A., Yusupov V., Kosmach D., Gustafsson O. Extensive methane venting to the atmosphere from sediments of the East Siberian Arctic shelf. *Science*, 2010, vol. 327, pp. 1246–1250.
8. Ruppel C.D., Kessler J.D. The interaction of climate change and methane hydrates. *Reviews of Geophysics*, 2017, vol. 55, pp. 126–168.
9. Ruppel C.D. Permafrost-associated gas hydrate: Is it really approximately 1% of the global system? *J. Chem. Eng. Data*, 2015, vol. 60, pp. 429–436.
10. 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. *IPCC Special Report on the Ocean and Cryosphere in a Changing Climate*. Cambridge, Cambridge University Press, 2019. pp. 589–655.
11. Majorowicz J.A., Safanda J., Osadetz K. Inferred gas hydrate and permafrost stability history models linked to climate change in the Beaufort-Mackenzie Basin, Arctic Canada. *Climate of the Past*, 2012, vol. 8, pp. 667–682.
12. Comiso J.J. Large decadal decline of the arctic multiyear ice cover. *Journal of Climate*, 2012, vol. 25, pp. 1176–1193.
13. 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.
14. Samylina O.S., Rusanov I. I., Tarnovetskii I.Yu., Yakushev E.V., Grinko A.A., Zakharova E.E., Merkel A.Yu., Kanapatskiy T.A., Semiletov I.P., 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.
15. 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.
16. Damm E., Thoms S., Beszczynska-Möller A., Nöthig E., Katner 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.
17. Sapart C.J., Shakhova N., Semiletov I., Jansen J., Szidat S., Kosmach D., Dudarev O., Van der Veen C., Egger M., Sergienko V., Salyuk A., Tumskey V., Tison J.L., Rockmann T. The origin of methane in the East Siberian Arctic Shelf unraveled with triple isotope analysis. *Biogeosciences*, 2017, vol. 14, pp. 2283–2292.
18. Steinbach J., Holmstrand H., Shcherbakova K., Kosmach D., Brüchert V., Shakhova N., Salyuk A., Sapart C.J., Chernykh D., Noormets R., Semiletov I., Gustafsson Ö. Source apportionment of methane escaping the subseapermafrost system in the outer Eurasian Arctic Shelf. *Proceedings of the National Academy of Science*, 2021, vol. 118, no. 10, 2019672118.
19. Gershelis E., Grinko A., Oberemok I., Klevantseva E., Poltavskaya N., Ruban A., Chernykh D., Leonov A., Guseva N., Semiletov I. Large decadal decline of the arctic multiyear ice cover. *Water*, 2020, vol. 12, no. 3511, pp. 1–21.
20. Grinko A.A., Goncharov I.V., Shakhova N.E., Gustafsson Ö., Oblasov N.V., Romankevich E.A., Zarubin A.G., Kashapov R.S., Chernykh D.V., Gershelis E.V., Dudarev O.V., Mazurov A.K., Semiletov I.P. Sediment organic matter in areas of intense methane release in the Laptev sea: characteristics of molecular composition. *Russian Geology and Geophysics*, 2020, vol. 61, no. 4, pp. 456–477.
21. 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.
22. Kravchishina M.D., Lein A.Yu., Baranov B.V., Dubinina E.O., Dara O.M., Savvichev A.S., Miroshnikov A.Yu., Flint M.V. Origin of authigenic carbonate crusts on the bottom surface of the outer shelf of the Laptev Sea. *Geology of seas and oceans. Proceedings of the XXIV International Scientific Conference (School) on Marine Geology*. Moscow, Institute of Oceanology RAS Publ., 2021. Vol. IV, pp. 85–89. (In Russ.)
23. 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.
24. 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.

25. Dobrovolsky A.D., Zalogin B.S. *Seas of the USSR*. Moscow, Moscow State University Publ. House, 1982. Vol. 3, 192 p. (In Russ.)
26. Skvortsov M.B., Dzyublo A.D., Grushevskaya O.V., Kravchenko M.N., Uvarova I.V. Qualitative and quantitative assessment of the oil and gas potential of the Laptev Sea shelf. *Geology of Oil and Gas*, 2020, no. 1, pp. 5–19. (In Russ.)
27. Safronov A.F., Sivtsev A.I., Chalaya O.N., Zueva I.N., Sokolov A.N., Fradkin G.S. Initial geological resources of hydrocarbons on the Laptev Sea shelf. *Geology and Geophysics*, 2013, vol. 54, no. 8, pp. 1275–1279. (In Russ.)
28. Bogoyavlensky V.I., Sizov O.S., Mazharov A.V., Bogoyavlensky I.V., Nikonov R.A., Kishankov A.V., Kargina T.N. Degassing of the Earth in the Arctic: remote and expeditionary studies of the catastrophic Seyakha gas release on the Yamal Peninsula. *Arctic: ecology and economics*, 2019, vol. 1, no. 33, pp. 88–105. (In Russ.)
29. 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.
30. Slesar N.I. *Methodological foundations of object analysis*. St Petersburg, VVM Publ., 2015. 40 p. (In Russ.)
31. 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.
32. 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.
33. Grigoriev N.A. Average content of chemical elements in rocks composing the lower part of the continental crust. *Geochemistry*, 2003, no. 7, pp. 785–792. (In Russ.)
34. Matsumoto R. Vuggy carbonate crust formed by hydrocarbon seepage on the continental shelf of Baffin Island Northeast Canada. *Geochemistry Journal*, 1990, vol. 24, pp. 143–158.
35. 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.
36. Tribouvillard N., Du Chatelet E.A., Gay A., Barbecot F., Sansjofre P., Potdevin J.L. Geochemistry of cold seepage-impacted sediments: Per-ascensum or per-descensum trace metal enrichment. *Chemical Geology*, 2013, vol. 340, pp. 1–12.
37. Boetius A., Ravensschlag K., Schubert C.J., Rickert D., Widdel F., Gleseke A., Amann R., Jørgensen B.B., Witte U., Pfannkuche O. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation methane. *Nature*, 2000, vol. 407, pp. 623–626.
38. Reeburgh W.S. Oceanic methane biogeochemistry. *Chemical Review*, 2007, vol. 107, pp. 486–513.
39. Ruban A.S., Rudmin M.A., Mazurov A.K., Milevsky Ya.V., Semiletov I.P., Gershelis E.V., Dudarev O.V. Geochemical features of bottom sediments in areas of discharge of methane-containing fluids on the outer shelf of the Laptev Sea. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 12, pp. 76–89. (In Russ.)
40. Veizer J. Chemical diagenesis of carbonates: theory and application of trace element technique. *Stable Isotope in Sedimentary Geology*, 1983, vol. 10, pp. 3–100.
41. 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, pp. 13.
42. 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.
43. Martens C.S., Berner R.A. Methane production in the interstitial waters of sulfate-depleted marine sediments. *Science*, 1974, vol. 185, pp. 1167–1169.
44. 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.
45. Lein A.Y., Ivanov M.V. *Biogeochemical methane cycle in the ocean*. Moscow, Nauka Publ., 2009. 464 p. (In Russ.)
46. 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.
47. Dauwalter V.A. *Geoecology of bottom sediments*. Murmansk, MSTU Publ. House, 2012. 242 p. (In Russ.)
48. Ruban A., Tesi T., Yaroshchuk E., Kosmach D., Rudmin M., Gershelis E., Dudarev O., Mazurov A., Semiletov I. The influence of cold seepage on the grain size and geochemistry of sediments from the Laptev Sea shelf. *Marine and Petroleum Geology*, 2024, vol. 160, no. 106638.

Information about the authors

Irina A. Oberemok, Postgraduate Student, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; Junior Researcher, Sirius University of Science and Technology, 1, Olimpiysky avenue, Sirius, 354340, Russian Federation. genuine.i@yandex.ru; <http://orcid.org/0000-0002-8219-2039>

Natalya V. Guseva, Dr. Sc., Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. gusevanv@tpu.ru

Yulia A. Moiseeva, Cand. Sc., Junior Researcher, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. jamoiseeva@mail.ru; <http://orcid.org/0000-0002-8166-1040>

Darya V. Purgina, Cand. Sc., Junior Researcher, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. purginadv@tpu.ru; <http://orcid.org/0000-0001-7169-8264>

Natalina A. Poltavskaya, Junior Researcher, Assistant, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. geoikigai@tpu.ru

Elena V. Gershelis, Cand. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; Executive Director of the International Scientific Center for Ecology and Climate Change Issues, Sirius University of Science and Technology, 1, Olimpiysky avenue, Sirius, 354340, Russian Federation. gershelis.ev@talantiuspeh.ru; <http://orcid.org/0000-0002-0854-9212>

Igor P. Semiletov, Corresponding Member of the RAS, Dr. Sc., Head of the Laboratory, Pacific Oceanological Institute, Russian Academy of Sciences, 43, Baltiyskaya street, Vladivostok, 690041, Russian Federation; Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. ipsemiletov@alaska.edu; <http://orcid.org/0000-0003-1741-6734>

Received: 20.12.2023

Revised: 09.01.2024

Accepted: 21.02.2024