

УДК 549.324; 551.351; 552.144
DOI: 10.18799/24131830/2025/5/5051
Шифр специальности ВАК: 1.6.4
Научная статья

Аутигенный пирит континентального склона моря Лаптевых: влияние разгрузки метаносодержащих флюидов

А.С. Рубан^{1✉}, М.А. Рудмин¹, О.В. Дударев², И.П. Семилетов²

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

² Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, Россия, г. Владивосток

✉ ruban@tpu.ru

Аннотация. Актуальность. Пирит является одним из наиболее распространенных аутигенных минералов как в зонах разгрузки метаносодержащих флюидов, так и в морских осадочных системах в целом, что подчеркивает его важность в процессах раннего диагенеза. Изучение механизмов его образования и роли в биогеохимических циклах различных химических элементов критично для более глубокого понимания процессов, протекающих в системах холодного просачивания. **Цель.** Оценка влияния просачивания метаносодержащих флюидов на морфологию и микро-элементный состав осадочного пирита. **Методы.** Сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновская микротомография, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией. **Результаты и выводы.** Выделены следующие типы пирита: сферические и полигональные фрамбоиды, фрамбоиды со вторичными радиальными наростами, стержневидные агрегаты, идиоморфные и гипидиоморфные кристаллы пирита. В донных осадках и карбонатных корках преобладают разные текстурные типы пирита, что отражает влияние вмещающей среды на его морфологию. Ассоциация пирита с метан-производными карбонатами, а также характерная морфология свидетельствуют о доминирующей роли сульфат-управляемого анаэробного окисления метана в процессах сульфидообразования на исследуемом участке. Уровень концентраций редокс-чувствительных элементов в донных осадках, карбонатных корках и пирите указывает на то, что пирит служит важным аутигенным компонентом, концентрирующим некоторые редокс-чувствительные элементы. Сравнение полученных результатов с опубликованными данными о микроэлементном составе осадочного пирита, сформированного в результате органокластической сульфат-редукции, выявило обогащение пирита на исследуемом участке всеми рассматриваемыми микроэлементами.

Ключевые слова: пирит, микроэлементы, анаэробное окисление метана, метановые сипы, море Лаптевых

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-77-10002 «Метановые сипы как уникальные минералообразующие системы в морях Российской Арктики»; сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSWW-2023-0010; рентгеновская микротомография).

Для цитирования: Аутигенный пирит континентального склона моря Лаптевых: влияние разгрузки метаносодержащих флюидов / А.С. Рубан, М.А. Рудмин, О.В. Дударев, И.П. Семилетов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2025. – Т. 336. – № 5. – С. 159–173. DOI: 10.18799/24131830/2025/5/5051

UDC 549.324; 551.351; 552.144
DOI: 10.18799/24131830/2025/5/5051
Scientific paper

Authigenic pyrite from the Laptev Sea continental slope: the impact of methane seepage activity

A.S. Ruban^{1✉}, M.A. Rudmin¹, O.V. Dudarev², I.P. Semiletov²

¹ National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

² Pacific Oceanological Institute of Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation

✉ ruban@tpu.ru

Abstract. Relevance. Pyrite is one of the most widespread authigenic minerals both in methane fluid seepage zones and in marine sedimentary systems in general, highlighting its importance in early diagenetic processes. Studying the mechanisms of its formation and its role in the biogeochemical cycles of various chemical elements is critical for a deeper understanding of processes occurring in cold seep systems. **Aim.** To assess the impact of methane fluid seepage on the morphology and trace element composition of sedimentary pyrite. **Methods.** Scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray microtomography, inductively coupled plasma mass spectrometry and laser ablation. **Results and Conclusions.** Based on morphological features, the following types of pyrite were identified: spherical and polygonal framboids, framboids with secondary radial overgrowths, rod-like aggregates, euhedral and subhedral pyrite crystals. Different textural types of pyrite prevail in the sediment and carbonate crusts, reflecting the influence of the host environment on its morphology. The association of pyrite with methane-derived carbonates, as well as its characteristic morphology, suggests the dominant role of sulfate-driven anaerobic oxidation of methane in sulfide formation at the studied site. The concentrations of redox-sensitive elements in the sediment, carbonate crusts, and pyrite indicate that pyrite serves as the important authigenic component accumulating some redox-sensitive elements. A comparison of the obtained results with published data on the trace element composition of sedimentary pyrite formed by organoclastic sulfate reduction revealed that pyrite at the studied site is enriched with all the considered trace elements.

Keywords: pyrite, trace elements, methane anaerobic oxidation, cold methane seeps, Laptev Sea

Acknowledgements: Research was financially supported by the Russian Science Foundation (grant no. 23-77-10002 “Methane seeps as unique mineral-forming systems in the seas of Russian Arctic”; scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, inductively coupled plasma mass spectrometry and laser ablation) and Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project no. FSWW-2023-0010; X-ray microtomography).

For citation: Ruban A.S., Rudmin M.A., Dudarev O.V., Semiletov I.P. Authigenic pyrite from the Laptev Sea continental slope: the impact of methane seepage activity. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Asset Engineering*, 2025, vol. 336, no. 5, pp. 159–173. DOI: 10.18799/24131830/2025/5/5051

Введение

Пирит – один из основных аутигенных минералов в морских осадках [1]. Благодаря высокой диagenетической стабильности он считается важнейшим сульфидом железа с точки зрения изучения условий раннего диагенеза [2]. Образование пирита в морских осадочных системах происходит при взаимодействии сероводорода (H_2S), продуцируемого в результате микробного восстановления сульфата морской воды, с ионами двухвалентного железа (Fe^{2+}). Этот процесс контролируется множеством факторов, включая не только концентрации сероводорода и железа в поровой воде, но и степень разложения органического вещества, наличие метана (или других углеводородов), скорость осадконакопления и локальные физико-химические условия диагенеза [3]. В типичных морских условиях основным механизмом образования сульфидов железа является органокластическая сульфатредукция. Однако в условиях холодного просачивания метаносодержащих флюидов (метановые сипы), а также в гидротермальных средах органокластическая сульфатредукция играет значительно меньшую роль в формировании сульфидной минерализации.

Будучи широко распространённым явлением в Мировом океане, метановые сипы рассматриваются в качестве одного из важнейших природных источников эмиссии метана [4]. Тем не менее недавнее исследование показывает, что до 80–90 % просачивающегося метана может потребляться микроорганизмами в результате сульфат-управляемого анаэробного окисления метана (СУ-АОМ) [5]. Следова-

тельно, СУ-АОМ служит в роли эффективного естественного механизма, не только лимитирующего выброс метана в атмосферу, но и способствующего секвестрации углерода в карбонатах. В результате СУ-АОМ продуцируется значительное количество H_2S , концентрации которого могут быть эквивалентны концентрациям потребляемого сульфата [6].

При достаточных концентрациях Fe^{2+} в поровой воде происходит осаждение метастабильных моносulfидов или полисульфидов железа (например, макинавита и грейгита соответственно), которые впоследствии переходят в пирит [7]. В то же время образование пирита может происходить непосредственно без предшественника – моносulfида железа [8]. Таким образом, при просачивании метана содержание органического вещества не является критическим фактором для образования сульфидов.

Осадочный пирит играет важную роль в биогеохимических циклах углерода, серы и железа [2]. Как конечный продукт сульфатредукции, он замыкает биогеохимический цикл серы, тем самым регулируя баланс между её растворёнными и осаждёнными формами. Кроме того, раннедиагенетические сульфиды железа являются важным поглотителем многих редокс-чувствительных элементов в морских осадках [10], что обусловлено значительным влиянием сульфатредукции на их поведение в ходе раннего диагенеза [11]. Микроэлементы могут входить в кристаллическую решетку пирита либо присутствовать в виде микровключений самостоятельных сульфидных фаз. Обогащение сульфидов железа контролируется содержанием микроэлементов в по-

ровой воде, которое определяется различными факторами, включая микроэлементный состав морской воды [10], состав органического материала [12], флюидную активность [13]. Многие микроэлементы включаются в моносulfиды на ранних стадиях формирования, в результате чего раннедиагенетическим sulfидам свойственен наиболее богатый микроэлементный состав [14]. Это делает их наиболее информативным инструментом для изучения состава морской воды и условий диагенеза по сравнению с позднедиагенетическим пиритом [10]. В условиях просачивания метаносодержащих флюидов СУ-АОМ может существенно влиять на микроэлементный состав пирита за счет увеличения степени пиритизации и переноса микроэлементов из подстилающих осадочных горизонтов [13, 15]. Обогащение донных осадков и аутигенных карбонатов метановых сипов редокс-чувствительными элементами активно исследуется многими исследователями на протяжении двух последних десятилетий [11, 16–19]. Несмотря на ряд недавних исследований [15, 20, 21], вопросы о роли формирующихся в условиях СУ-АОМ sulfидов в геохимических циклах элементов остаются менее изученными и требуют дальнейших исследований.

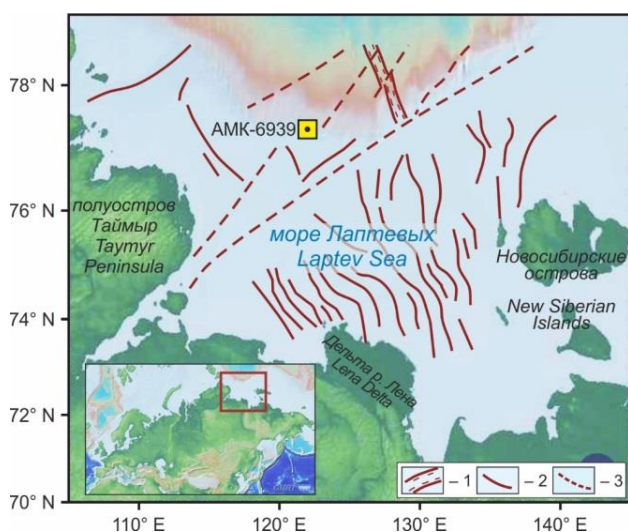


Рис. 1. Расположение океанографической станции АМК-6939, где были отобраны изученные донные осадки и аутигенные карбонатные корки, и некоторые структурные элементы бассейна моря Лаптевых по данным [9]: 1 – погребенная спрединговая ось хребта Гаккеля; 2 – разрывные нарушения рифтовой системы моря Лаптевых; 3 – Хатангско-Ломоносовская зона разломов

Fig. 1. Location of the oceanographic station AMK-6939, where the studied bottom sediments and authigenic carbonate crusts were sampled, and some structural elements of the Laptev Sea Basin according to the data [9]: 1 – axis of the buried spreading zone of the Gakkel Ridge; 2 – the Laptev Sea rift system; 3 – the Khatanga-Lomonosov zone of faults

В данной работе мы фокусируемся на изучении морфологических особенностей и микроэлементного состава пирита, сформированного в условиях сульфат-управляемого анаэробного окисления метана. Цель исследования заключается в оценке влияния просачивания метаносодержащих флюидов на морфологию и микроэлементный состав осадочного пирита. Полученные результаты помогут лучше определить роль пирита как индикатора СУ-АОМ как в современных, так и в древних морских осадочных системах.

Район исследования

Море Лаптевых – это окраинное море Северного Ледовитого океана, около 70 % площади которого представлено шельфом с глубинами менее 100 м. Осадки моря Лаптевых имеют преимущественно терригенное происхождение, а главными источниками материала является твердый сток впадающих рек (Лена, Хатанга, Яна и др.) и береговая эрозия островов и Северного побережья Евразии [22, 23]. Лаптевоморский бассейн расположен на сочленении трех крупных тектонических структур: древней Сибирской платформы, позднемезозойской Верхояно-Колымской складчатой системы и молодого Евразийского океанического бассейна с хребтом Гаккеля [24], который является продолжением Срединно-Атлантического хребта в бассейне Северного Ледовитого океана. В пределах континентального склона хребет Гаккеля сочленяется с рифтовой системой моря Лаптевых (рис. 1) [9]. Обе эти структуры являются сегментами дивергентной границы между Северо-Американской и Евразийской литосферными плитами [25]. Рифтовая система моря Лаптевых представлена системой горстов и грабенов, ограниченных разрывными нарушениями СЗ-ЮВ и С-Ю простирания с амплитудами смещения до 2 км. В области континентального шельфа рифтовая система моря Лаптевых пересекается Хатангско-Ломоносовской зоной разломов. Сейсмические данные демонстрируют наличие в осадочном разрезе многочисленных потенциально газонасыщенных объектов, залегающих, как правило, на глубинах менее 200 м от поверхности морского дна [26]. Кроме того, в пределах континентального склона выявлен субпараллельный дну отражающий (bottom simulating reflector) горизонт, который может соответствовать подошве зоны стабильности газовых гидратов [26].

Холодные просачивания метана обнаружены в различных районах моря Лаптевых – на внутреннем шельфе, внешнем шельфе и континентальном склоне [4, 27]. Ранее было установлено, что в подверженных холодному просачиванию донных осадках на внешнем шельфе и континентальном склоне моря Лаптевых проявлена аутигенная карбонатная и сульфидная минерализации [27–30].

Материал и методы

Изученные образцы пиритсодержащих аутигенных карбонатов и вмещающих их донных осадков были отобраны на континентальном склоне моря Лаптевых в пределах участка с зарегистрированной разгрузкой метансодержащих флюидов (станция АМК-6939; рис. 1). Глубина моря на этом участке 294 м. Образцы были получены в ходе рейса НИС «Академик Мстислав Келдыш» с помощью грейферного дночерпателя. Максимальная глубина опробования не превышала 40 см относительно поверхности морского дна. Изотопный состав углерода в аутигенных карбонатах, отобранных на этом же участке ($\delta^{13}\text{C} = -50,6 \dots -32,4 \text{ ‰ V-PDB}$), указывает на первостепенную роль анаэробного окисления метана в их формировании, а гидроакустические исследования отражают активность просачивания метана в настоящее время [27].

Для аналитических работ из донных осадков и фрагментов карбонатов были изготовлены полированные эпоксидные шашки диаметром 25 мм. Помимо этого, крупные агрегаты пирита были отобраны вручную с использованием бинокля после просеивания навески донных осадков мокрым способом через сито с размером ячеек сетки 63 мкм. Изучение морфологии пирита выполнялось на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA 3 SBU, оборудованном детектором OXFORD X-Max 50 для рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализа (ЭДС). СЭМ съемка и ЭДС анализ проводились при следующих параметрах: ускоряющее напряжение – 20 кВ, интенсивность тока зонда – 3...12 нА. В дополнение к СЭМ внутренняя структура фрамбоидов, включая морфологию слагающих их микрокристаллов, исследовалась с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, JEOL JEM-2100F) в Центре коллективного пользования «Наноматериалы и нанотехнологии» Томского политехнического университета. Съемка выполнялась в режиме просвечивания. В качестве образцов были использованы отобранные под биноклем стержневидные агрегаты пирита, подготовленные к анализу методом ионного утонения. Для получения объемных изображений карбонатных корок и анализа распределения пирита в них использовалась микрофокусная рентгеновская компьютерная томография (YXLON Cheetah EVO).

Содержание микроэлементов в пирите изучалось методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА ИСП-МС) с использованием квадрупольного масс-спектрометра Thermo XSeries2 и лазерной приставки New Wave UP-213. Параметры лазера: диаметр пучка 40–65 мкм для линии и 60–80 мкм для точки; энергия 5–7 Дж/см²; частота 10 Гц, скорость абля-

ции при анализе вдоль линии составляла 10 мкм/с. Газ-носитель состоял из смеси гелия (0,5 л/мин) и аргона (0,7 л/мин). Для внешней калибровки использовался стандарт UQAC FeS-1, полученный из порошка природного сульфида, легированного следовыми элементами. Для верификации результатов использовался синтетический полиметаллический сульфид MASS-1 (Геологическая служба США). Расчет данных производился в приложении Iolite. Концентрации микроэлементов в донных осадках и карбонатных корках были определены методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) с использованием прибора ELAN DRC-e (PerkinElmer Inc.).

Результаты

Морфология пирита. На основании морфологических особенностей выделены следующие типы пирита: (i) сферические и полигональные фрамбоиды и их скопления (фрамбоидные кластеры; рис. 2, А, Д, Е), (ii) фрамбоиды со вторичными радиальными наростами (агрегаты “sunflower”; рис. 2, Б), (iii) стержневидные агрегаты (рис. 2, В), (iv) идиоморфные и гипидиоморфные кристаллы пирита и их скопления (рис. 2, 3). В зависимости от вмещающей среды (донные осадки vs. карбонатные корки) преобладают те или иные морфологические типы пирита.

Пирит в донных осадках представлен главным образом фрамбоидами со вторичными радиальными наростами, а также стержневидными агрегатами. Первые чаще встречаются в виде кластеров, в строении которых участвуют от трёх до нескольких десятков отдельных агрегатов. Диаметр этих агрегатов изменяется в пределах от 2,9 до 49,1 мкм со средним значением 11,8 мкм и стандартным отклонением 7,1 мкм (рис. 3, А). При этом преобладают агрегаты с размером от 5 до 15 мкм (~73 %). Фрамбоидальное ядро сложено субмикронными микрокристаллами сферической, октаэдрической, пентагондодекаэдрической форм, которые в большинстве случаев не имеют выраженной ориентировки (рис. 2, 4). Стержневидные агрегаты пирита (рис. 2, В) представляют собой скопления как фрамбоидов, так и отдельных зерен неправильной и гипидиоморфной формы. Эти агрегаты достигают 1,5 мм в длину и 200 мкм в диаметре. На срезе видны полости в их центральной части, однако отсутствие сплошного полого канала не позволяет идентифицировать эти агрегаты как трубки. Значительно реже фрамбоидов и стержневидных агрегатов встречаются идиоморфные и гипидиоморфные кристаллы, размер которых не превышает 5 мкм. Как правило, они приурочены к скоплениям фрамбоидов со вторичными радиальными наростами или участвуют в строении стержневидных агрегатов. Редко наблюдаются скопления подобных кристаллов (рис. 2, 3).

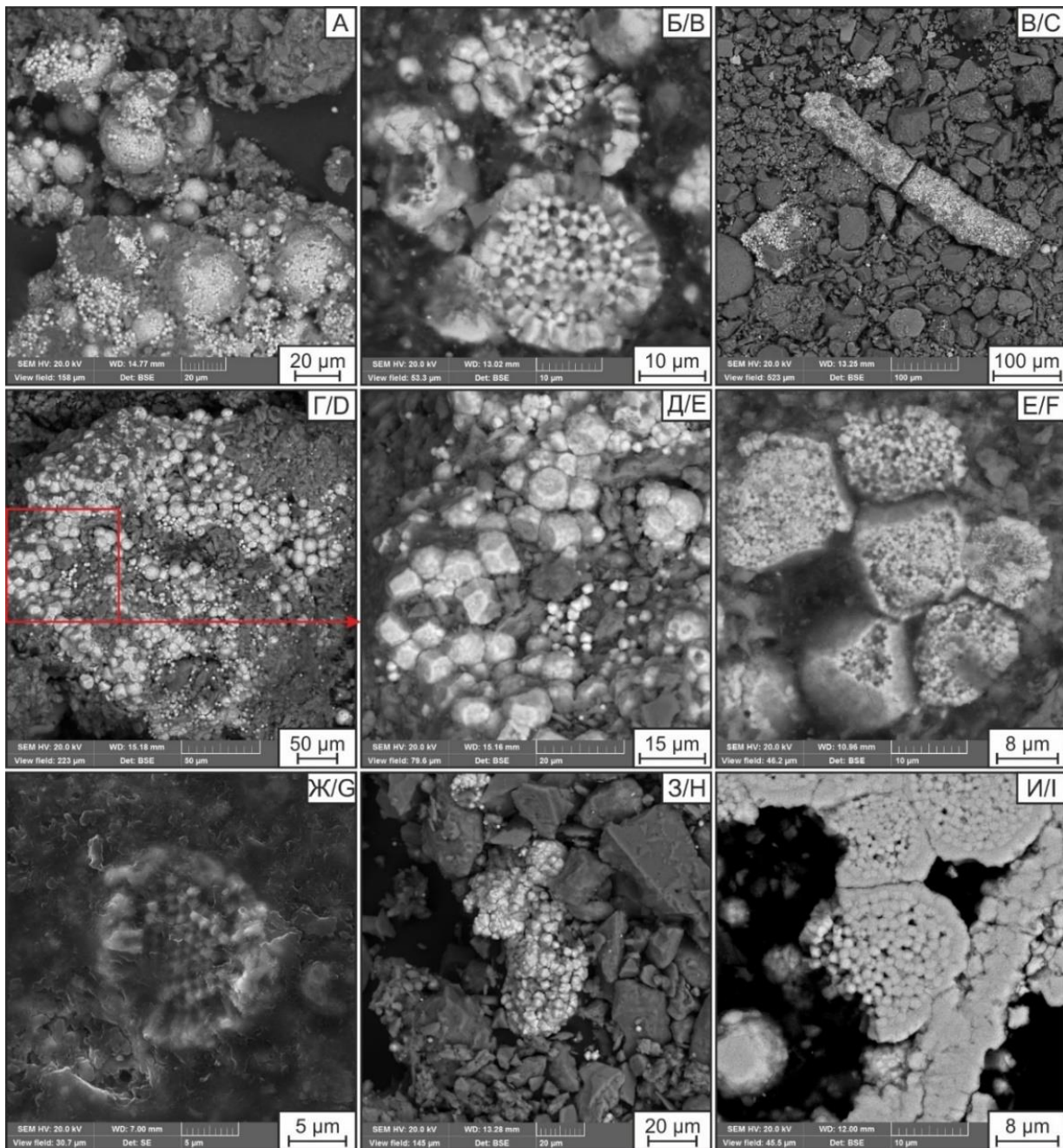


Рис. 2. СЭМ-снимки, демонстрирующие морфологию аутигенного пирита в изученных образцах донных осадков (А, Б, В, Ж, З, И) и карбонатных корок (Г, Д, Е): А – скопление сферических фрамбондов; Б – фрамбонды с радиальными наростами (агрегаты “sunflowers”); В – стержневидный агрегат пирита; Г – распределение различных морфологических типов пирита в карбонатном стяжении; Д, Е – скопление полигональных фрамбондов; Ж – фрамбонд с ориентированной внутренней структурой; З – скопление гипидиоморфных кристаллов пирита; И) «деформированный» фрамбонд пирита внутри стержневидного агрегата

Fig. 2. SEM images demonstrating the morphology of authigenic pyrite in the studied samples of sediments (A, B, C, G, H, I) and carbonate crusts (D, E, F): A – cluster of spherical framboids; B – framboids with radial overgrowths (sunflower aggregates); C – rod-like aggregate; D – distribution of various morphological types of pyrite in the carbonate crust; E, F – cluster of polygonal framboids; G – framboid with regular internal structure; H – cluster of subhedral pyrite crystals; I – “deformed” framboid within a rod-like aggregate

Основными морфологическими типами пирита в карбонатных корках являются сферические и полигональные фрамбонды, фрамбонды со вторичными радиальными наростами и стержневидные

агрегаты (рис. 2, 5). Текстуры взаимоотношения между агрегатами пирита и карбонатным цементом указывают на то, что формирование пирита происходило как до, так и после кристаллизации карбо-

ната. Главная отличительная особенность пирита, присутствующего в составе карбонатных образований, заключается в полигональности фрамбоидов. В зависимости от внутренней ориентировки микрокристаллов фрамбоиды можно разделить на два типа: (1) с неориентированной внутренней структурой (рис. 2, А, И) и (2) с ориентированной внутренней структурой (рис. 2, Ж). Независимо от внутренней структуры фрамбоиды (или фрамбоидальные ядра) сложены как сферическими гранулами, так и микрокристаллами по форме октаэдра или пентагондодекаэдра. В обоих случаях размер гранул/микрокристаллов колеблется в пределах от 0,5 до 1,0 мкм (рис. 4). Диаметры большей части измеренных фрамбоидов варьируют в диапазоне от 5 до 10 мкм, при этом среднее значение составляет 8,5 мкм, что меньше, чем у пирита, рассеянного в донных осадках (рис. 3). Значение стандартного отклонения также меньше ($SD=5,2$), что указывает на меньший разброс размеров. В целом диаметр сферических агрегатов пирита в карбонатных корках варьирует от 1,9 до 33,1 мкм (рис. 3, Б).

Микроэлементный состав пирита. Рис. 6 демонстрирует распределение некоторых редокс-чувствительных элементов в двух рассматриваемых группах пирита в зависимости от вмещающей среды – донные осадки и карбонатные корки. Согласно полученным результатам, разброс концентраций микроэлементов как в разных образцах, так и в пределах одного образца достигает нескольких порядков. Содержание микроэлементов в пирите в целом можно описать в порядке убывания следующим образом: As (среднее – 741 ppm) > Mo (среднее – 330 ppm) > Co (среднее – 250 ppm) > Ni (среднее – 241 ppm) > Cu (среднее – 219 ppm) > Zn (среднее – 156 ppm) > Sb (среднее – 19,8 ppm). Co и

Ni демонстрируют относительно стабильное распределение, без значительных аномалий, их концентрации находятся в диапазоне от десятков до сотен ppm, причём медианные значения в обеих группах схожи. В отличие от них, Cu и Zn проявляют более выраженный разброс значений, особенно в пирите карбонатных корок, где максимальные концентрации Zn достигают почти 1000 ppm. As и Mo демонстрируют наиболее выраженную вариабельность, причём их максимальные значения характерны именно для пирита в карбонатных корках. Sb, хотя и характеризуется более умеренными вариациями, также имеет тенденцию к повышенным концентрациям в карбонатных корках по сравнению с рассеянным в донных осадках пиритом.

Сопоставление концентраций микроэлементов в пирите с их валовым содержанием во вмещающих донных осадках и карбонатных корках отражает различия в уровнях накопления (таблица, рис. 6). В целом пирит из обеих сред демонстрирует значительно более высокие концентрации элементов, обладающих высоким сродством к сульфидам, таких как As, Mo и Sb, по сравнению с их содержанием в осадках и карбонатах. Например, содержание мышьяка в пирите карбонатных корок превышает его валовые концентрации в карбонатах почти на два порядка. Аналогичная тенденция наблюдается для сурьмы и молибдена. Сравнение полученных результатов с опубликованными данными по микроэлементному составу осадочного пирита, сформированного при органокластической сульфатредукции (на примере Южно-Китайского моря [20, 21]), показывает значительное обогащение исследуемого пирита рассматриваемыми микроэлементами.

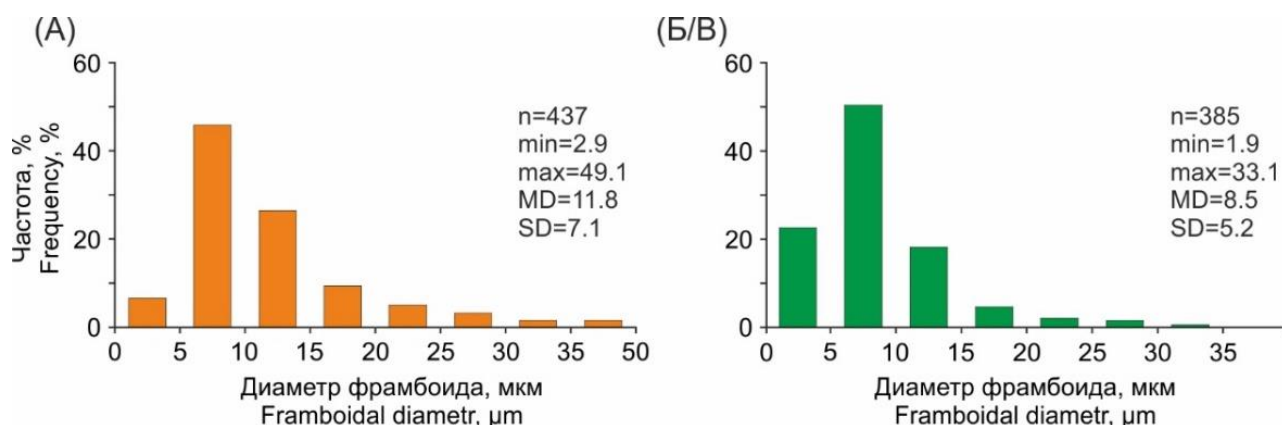


Рис. 3. Гистограммы распределения диаметров фрамбоидов пирита: (А) в донных осадках и (Б) карбонатных корках: n – количество измеренных фрамбоидов; min – минимальный диаметр; max – максимальный диаметр; MD – средний диаметр; SD – стандартное отклонение

Fig. 3. Size frequency distributions of pyrite framboids in sediments (A) and carbonate crusts (B): n – number of measured framboids; min – minimum diameter; max – maximum diameter; MD – mean diameter; SD – standard deviation

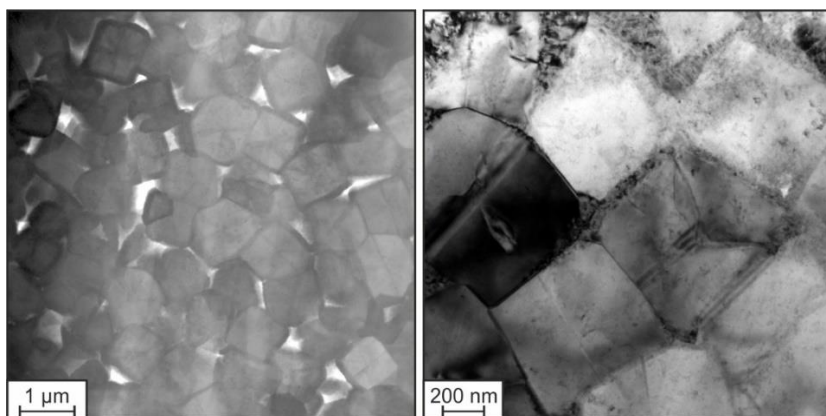


Рис. 4. Внутреннее строение фрамбоида пирита и форма слагающих его микрокристаллов. Фотографии получены на просвечивающем электронном микроскопе

Fig. 4. Internal structure of a pyrite framboid and the shape of its constituent microcrystals. Images are obtained using transmission electron microscopy

Обсуждение

Влияние вмещающей среды на морфологию пирита. Образование фрамбоидов пирита может происходить двумя путями – сингенетическим и диагенетическим. В первом случае фрамбоиды формируются непосредственно в водной толще и впоследствии захораниваются в донных осадках, где их дальнейший рост прекращается [31, 32]. Этот сценарий образования фрамбоидального пирита характерен только для бассейнов с эвксиновыми условиями [32]. При кислородной или субкислородной обстановке в придонном горизонте водной толщи формирование фрамбоидов происходит в донных осадках, т. е. диагенетическим путем [2]. Различие в механизмах формирования сказывается на диаметре образующихся фрамбоидов [31]. Так, средний диаметр современных сингенетических фрамбоидов составляет 4,7 мкм, а диагенетических – 6,7 мкм [33]. Средний диаметр фрамбоидов в изученных нами образцах с континентального склона моря Лаптевых составляет 8,5 мкм для пирита в карбонатных корках и 11,8 мкм для пирита в донных осадках. При этом диаметр отдельных фрамбоидов достигает 49 мкм, что вместе со средним диаметром свидетельствует о диагенетическом происхождении пирита.

Исследования размерных характеристик пирита, формирующегося под влиянием просачивания метан-содержащих флюидов, показывают, что в СМТЗ пирит способен вырастать в достаточно крупные индивиды, при этом демонстрируя достаточно широкий разброс диаметров. В работах [34, 35] сообщалось о том, что средний диаметр фрамбоидов пирита, формирующегося в условиях просачивания метан-содержащих флюидов, превышает 20 мкм, что может объясняться непрерывным поступлением Fe^{2+} и H_2S . Значения стандартного отклонения при этом могут достигать 17,8 [5], что

отражает широкий разброс диаметров фрамбоидов. В изученных донных осадках континентального склона моря Лаптевых фрамбоиды с диаметром выше 20 мкм редки, а большая часть измеренных фрамбоидов (>90 %) укладывается в диапазон от 0 до 20 мкм. При этом, несмотря на малый средний диаметр фрамбоидов, размер отдельных индивидов достигает 49 мкм. Кроме того, в отложениях континентального склона широко распространены стержневидные агрегаты пирита (Рис. 2, В), представляющие собой скопления фрамбоидов с диаметром 10–15 мкм, иногда сцементированные карбонатным цементом. По одной из версий считается, что стержневидные агрегаты являются псевдоморфой бактерий [36], по другой – стержневидный пирит образуется в каналах миграции метан-содержащего флюида [34, 35]. То есть обилие пирита, широкий разброс диаметров фрамбоидов и его специфичная морфология в виде стержневидных агрегатов и крупных фрамбоидов свидетельствуют о том, что его формирование происходило в условиях СУ-АОМ. Однако малый диаметр большинства измеренных фрамбоидов не согласуется с ранее полученными представлениями о размере пирита, образующегося в сульфат-метановых транзитных зонах.

Одним из наиболее проявленных морфологических типов пирита в донных осадках являются фрамбоиды с радиальными наростами. Формирование вторичной корки наростов связывают с изменениями условий роста фрамбоида, которые могут заключаться в снижении степени насыщения порового раствора реакционноспособным железом и H_2S [7, 37]. При этом снижение концентраций прекурсоров может ограничивать формирование новых фрамбоидов пирита, но не препятствует застарению ранее образованных фрамбоидов вторичной коркой [7, 15, 37].

Таблица. Концентрации некоторых химических элементов в исследуемых образцах донных осадков и карбонатных корок (данные ИСП-МС), аутигенном пирите, содержащемся в них (данные ЛА-ИСП-МС), и осадочном пирите Южно-Китайского моря, формирование которого не связано с СУ-АОМ

Table. Concentrations of some chemical elements in the studied samples of sediments and carbonate crusts (ICP-MS data), in the authigenic pyrite contained therein (LA-ICP-MS data), and in the sedimentary pyrite of the South China Sea, which formation is not associated with SD-AOM

Тип образца/Sample type	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Sb
Пирит в карбонатных корках Pyrite of carbonates (n=29)	24,8...1071 261	58...873 252	8,5...807 172	15,9...562 162	66,7...3190 1056	54...868 336	0,82...40,9 17,9
Пирит в донных осадках Pyrite of sediments (n=32)	13,7...1257 241	62...680 231	57...870 262	12,7...2060 151	53,3...1250 455	115...959 324	4,6...86 21,4
Карбонатные корки Carbonate crusts (n=9)	21,1...28,8 23,8	21,0...55,8 28,2	13,7...21,2 17,7	44,4...59,1 53,6	1,73...39,9 17,2	7,20...21,7 13,6	0,30...1,85 1,0
Донные осадки/Sediments	22,7	31,6	38,8	114	20,3	24,0	0,59
Южно-Китайское море South China Sea [20, 21]	1,12...23,9 6,19 1,0...36 14,5	3,55...39,3 12,2 21...172 78,5	4,91...38,9 16,2 0,4...2,9 0,95	19,2...107 45,2 4,6...12,7 7,7	30,7...611 213 302...756 563	2,74...24,3 12,1 59...139 97	– 3,2...18,7 8,1

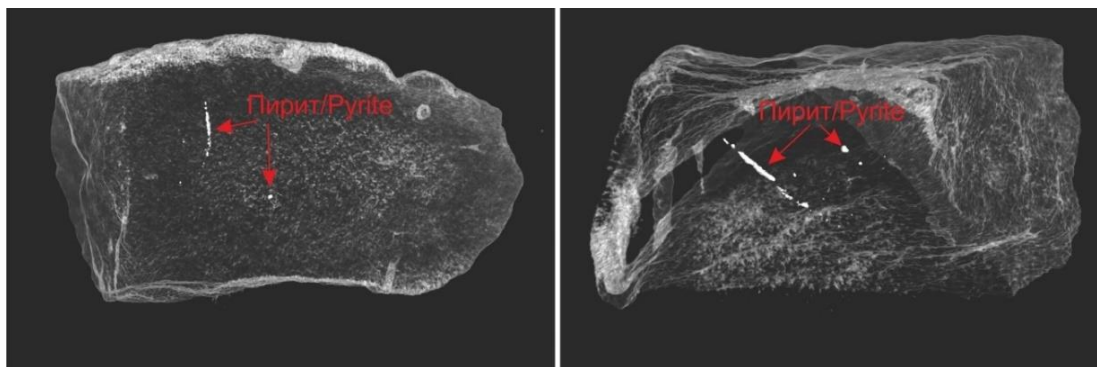


Рис. 5. 3D-модель фрагмента карбонатной корки, иллюстрирующая распределение пирита
Fig. 5. 3D model of the carbonate crust fragment illustrating pyrite distribution

По-видимому, благоприятные условия для зарождения фрамбоидов и их непрерывного роста существовали непродолжительный период, а последующие изменения среды диагенеза способствовали зарастанию фрамбоидов вторичными наростами. Вероятной причиной, вызвавшей изменение диагенетических условий, может являться вертикальная миграция СМТЗ. Как упоминалось выше, изученный фактический материал отобран с глубины менее 40 см ниже морского дна, что может косвенно указывать на положение СМТЗ непосредственно на границе «донные осадки–морская вода», как это было установлено для внешнего шельфа [38]. При этом анализируемые образцы донных осадков не имели отличительных черт, характерных для осадков СМТЗ, – насыщенный черный цвет и выраженный запах сероводорода. В.И. Богоявленский с соавторами [26] сообщали о наличии признаков оползневых процессов в сейсмических разрезах, полученных на континентальном склоне моря Лаптевых. Учитывая этот факт, мы склонны полагать что периодические «сползание» поверхностного слоя донных осадков на исследуемом участке континентального склона могло

способствовать нисходящей миграции СМТЗ. Формирование сульфидной минерализации, по-видимому, происходило на большей глубине относительно границы «вода–осадок», а их текущее близповерхностное положение является следствием оползневых процессов, которые могли быть вызваны различными факторами, включая диссоциацию газовых гидратов [39].

В отличие от донных осадков, где доминирующим морфологическим типом пирита являются фрамбоиды с радиальными наростами, в карбонатных корках широко проявлены полигональные фрамбоиды. Как правило, эти агрегаты не имеют правильных кристаллографических очертаний, но иногда их форма близка к пентагондодекаэдру или октаэдру (рис. 2, Д, Е). Полигональные фрамбоиды приурочены к плотноупакованным линейным и изометричным кластерам. Текстурные особенности указывают на более позднее формирование этих скоплений пирита относительно карбонатного цемента предположительно в результате циркуляции флюида через поровое пространство. При постоянном поступлении в поры перенасыщенного флюида формирование и рост фрамбоидов могут быть

ограничены отсутствием свободного пространства. В этом случае сферические фрамбоиды по мере своего роста будут приобретать грани за счет давления растущих по соседству фрамбоидов. Помимо карбонатных корок полигональные фрамбоиды также присутствуют в стержневидных агрегатах (рис. 2, И), где ограниченность пространства для роста также приводит к формированию полигональных фрамбоидов. Интересно, что рост фрамбоидов приводит не к увеличению внешнего диаметра стержневидного агрегата, а к их деформации. Таким образом, наблюдаемые в стержневидных агрегатах и карбонатных корках полигональные фрамбоиды, являются результатом деформации сферических фрамбоидов в условиях ограниченного пространства для роста. В тех случаях, когда в порах имеется свободное пространство для роста, фрамбоиды сохраняют сферическую форму.

Роль пирита в концентрировании редокс-чувствительных элементов. Осадочный пирит считается одним из основных «поглотителей» различных микроэлементов, в особенности, чувствительных к окислительно-восстановительным условиям [40, 41]. Это делает его ценным объектом для исследования различных вопросов, среди которых условия и механизмы сульфидообразования [42], эволюция осадочной среды, химия океана и кислородный режим атмосферы в прошлые геологические эпохи [10, 43]. Кроме того, в ряде последних исследований осадочного пирита особое внимание уделяется влиянию геохимических условий, возникающих при просачивании метансодержащих флюидов, на его микроэлементный состав [15, 20, 44].

Как упоминалось выше, размерные характеристики фрамбоидов (рис. 3) указывают на диагенетическое происхождение пирита на исследуемом участке. Полученные концентрации молибдена в донных осадках и в карбонатных корках не превышают 24 ppm. Такие содержания Мо свидетельствуют о том, что сульфидные условия были ограничены поровой водой и не распространялись на придонный горизонт морской воды [45]. Следовательно, можно предполагать, что микроэлементный состав пирита в исследуемых образцах главным образом контролируется гидрохимической спецификой поровой воды. Основными источниками растворенных в поровой воде микроэлементов в осадочных системах являются морская вода и терригенный материал [46]. В случаях холодного просачивания дополнительным источником микроэлементов может служить газосодержащий флюид, способствующий восходящей миграции растворенных микроэлементов с более глубоких горизонтов [11, 13]. С целью изучения аутигенной сульфидной минерализации ранее нами было проанализировано представительное количество образцов донных осадков моря Лаптевых, отобранных в различных частях акватории и охватывающих поверхностный горизонт осадочного разреза. Исследования показало, что в интервале 0–30 см донные осадки, не подверженные просачиванию метан-содержащих флюидов, практически лишены аутигенной сульфидной минерализации, за исключением редких находок единичных фрамбоидов диаметром не более 10 мкм. Это не позволило проанализировать микроэлементный состав пирита, формирование которого не связано с СУ-АОМ.

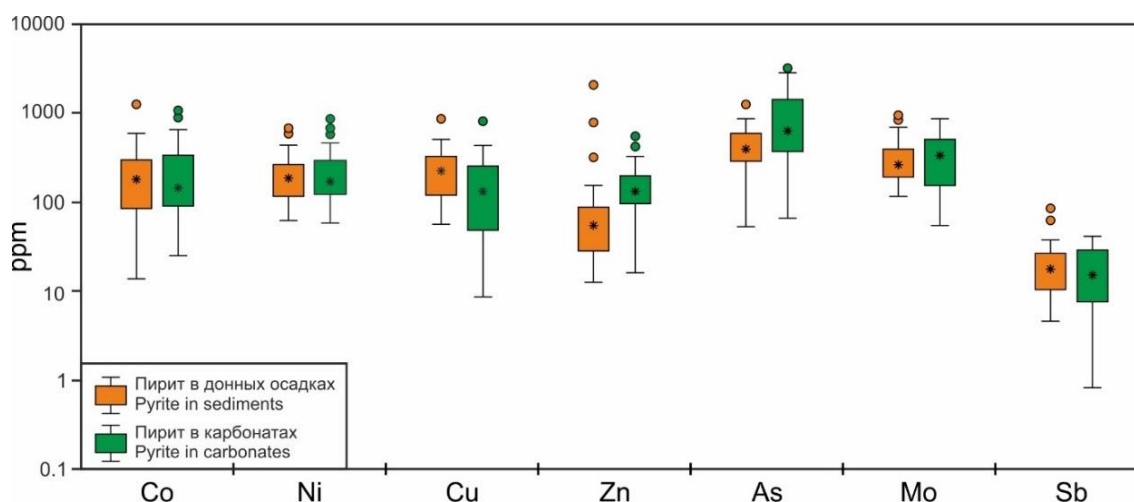


Рис. 6. Микроэлементный состав пирита в изученных образцах донных осадков и карбонатных корок по данным ЛА-ИСП-МС. Звездочки внутри ящиков обозначают медиану, границы ящиков соответствуют 25-му и 75-му перцентилям, «усы» показывают диапазон значений без выбросов, а точки отражают выбросы

Fig. 6. Trace element composition of pyrite in the studied samples of bottom sediments and carbonate crusts based on LA-ICP-MS data. Asterisks inside the boxes indicate the median, box boundaries correspond to the 25th and 75th percentiles, whiskers represent the range of values excluding outliers, and dots indicate outliers

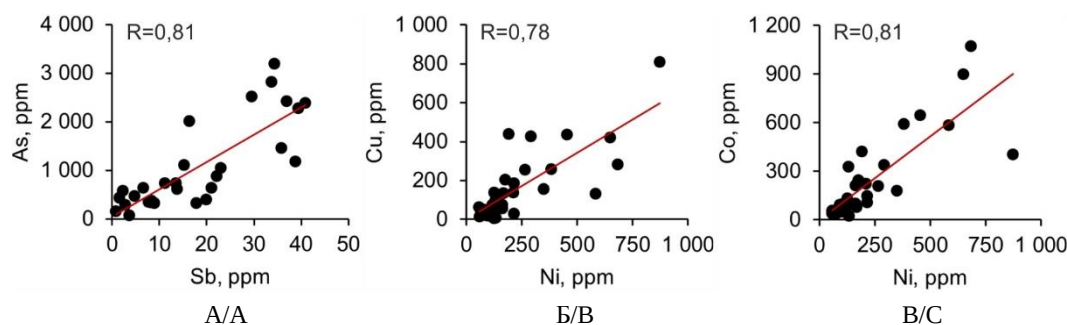


Рис. 7. Диаграммы рассеяния, демонстрирующие корреляции между (А) As и Sb, (Б) Cu и Ni и (В) Co и Ni в пирите, ассоциированном с аутигенными карбонатами

Fig. 7. Scatterplots showing correlations between (A) As and Sb, (B) Cu and Ni, and (C) Co and Ni in pyrite associated with authigenic carbonates

Концентрации микроэлементов в валовых пробах донных осадков и карбонатных корок значительно ниже, чем в проанализированных агрегатах пирита (таблица). Безусловно, химический состав донных осадков во время формирования пирита мог несколько отличаться от текущего за счёт вероятных последующих изменений физико-химических условий. Кроме того, процессы формирования карбонатной и сульфидной минерализации, вероятно, были разобщены во времени, на что указывают текстурные взаимоотношения между пиритом и карбонатным цементом. Следовательно, уровень насыщения поровой воды микроэлементами также мог быть различным. Однако содержания таких элементов, как As, Mo, Sb, в пирите в десятки раз выше, чем во вмещающих осадках и карбонатах (таблица), что сложно объяснить различной степенью насыщения поровой воды.

As, Mo и Sb являются одними из наиболее накапливающихся микроэлементов в осадочных системах, связанных с просачиванием метансодержащих флюидов [11, 18, 47]. Более того, As, Mo и Sb относятся к числу микроэлементов с высокой степенью пиритизации [20, 40]. В насыщенной кислородом морской воде эти элементы существуют в виде химически стабильных оксианионов (AsO_4^{3-} , MoO_4^{2-} и $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$) и эффективно захватываются оксидами/гидроксидами Fe и Mn, что способствует их миграции из морской воды в донные осадки [47]. В восстановительных условиях оксиды/гидроксиды Fe и Mn растворяются и высвобождают адсорбированные элементы в поровые воды [47], что приводит к увеличению их концентраций. Среди рассматриваемых микроэлементов значимые положительные корреляции выявлены между Co и Ni, Cu и Ni, а также между As и Sb (рис. 7). Однако выявленные корреляционные зависимости характерны только для пирита в карбонатах образования. Интересно, что Mo не коррелирует ни с Sb, ни с As, как это было продемонстрировано, например в [20]. С одной стороны это может указывать на то,

что зоны концентрирования Mo, As, и Sb вертикально разобщены [20], с другой – на различные источники этих элементов (морская вода vs глубинные поровые воды, транспортируемые восходящим флюидом). Сравнение полученных результатов с опубликованными данными о микроэлементном составе осадочного пирита, формирование которого происходило в результате органокластической сульфат-редукции (на примере Южно-Китайского моря), выявило обогащение исследуемого пирита всеми рассматриваемыми микроэлементами (таблица). Кроме того, авторы [20, 21] не обнаружили обогащения Cu и Zn в пирите, сформированном в условиях сульфат-управляемого анаэробного окисления метана. Cu и Zn могут поступать в поровую воду из органического вещества при его разложении [11]. Однако в редокс-восстановительных условиях, возникающих при СУ-АОМ, высвобождение Zn и Cu из органической компоненты может ограничиваться низкой интенсивностью органокластической сульфатредукции [48]. Следовательно, наблюдаемое обогащение пирита Cu и Zn в изученных образцах, по-видимому, также может свидетельствовать в пользу дополнительного источника микроэлементов.

Заключение

В рамках данной работы были исследованы морфология и микроэлементный состав пирита, обнаруженного в донных осадках и аутигенных метан-производных карбонатах одной из зон разгрузки газонасыщенных флюидов в пределах континентального склона моря Лаптевых. Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- 1) ассоциация пирита с метан-производными карбонатами, а также его характерные текстурные формы (стержневидные агрегаты и крупные фрамбоиды) свидетельствует о доминирующей роли сульфат-управляемого анаэробного окисления метана в сульфидообразовании на исследуемом участке. При этом распределение фрам-

- бюидов по размерам показывает, что диаметр большинства из них не превышает 20 мкм, что может отражать непродолжительный период существования благоприятных условий для их роста;
- 2) вмещающая среда влияет на морфологические особенности пирита. Ограниченность пространства для роста фрамбуидов внутри карбонатов способствует формированию полигональных фрамбуидов за счет их механической деформации, а не в результате их текстурной эволюции;
- 3) уровни концентраций редокс-чувствительных элементов в донных осадках, карбонатных корках и пирите указывают на то, что пирит служит важным аутигенным компонентом с позиции концентрирования некоторых редокс-чувствительных элементов, насыщающих поровый раствор в результате CV-AOM;
- 4) микроэлементные составы пирита из донных осадков и карбонатных корок не имеют значительных различий, что свидетельствует о высокой проницаемости карбонатных образований для поровых растворов на стадии формирования сульфидной минерализации.
- Исследование морфологической и геохимической специфики осадочного пирита, формирующегося в зонах разгрузки метаносодержащих флюидов, может стать основой для выявления минералогеохимических индикаторов, позволяющих реконструировать эпизоды метанового просачивания в древних осадочных системах. Дальнейшие исследования должны быть сфокусированы на детальном сравнительном анализе морфологических, геохимических и изотопных характеристик пирита из сульфат-метановых транзитных зон и «фоновых» осадков, не связанных с метановым просачиванием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rickard D., Musmann M., Steadman J.A. Sedimentary sulfides // *Elements*. – 2017. – Vol. 13. – P. 117–122. DOI: 10.2113/gselements.13.2.117.
2. Berner R.A. Sedimentary pyrite formation: an update // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1984. – Vol. 48. – P. 605–615. DOI: 10.1016/0016-7037(84)90089-9.
3. Authigenic pyrite and gypsum minerals in offshore Zhoushan sediments: morphology, formation, and environmental implications / T. Sun, K. Cao, P. Yin, X. Jiang, Y. Tian // *Frontiers in Earth Science*. – 2023. – Vol. 11. – P. 1–13. DOI: 10.3389/feart.2023.1165809.
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. Nicolisky, V. Samarkin, S. Joye, A. Charkin, O. Dudarev, A. Meluzov, O. Gustafsson // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 2015. – Vol. 373. – 20140451. DOI: 10.1098/rsta.2014.0451.
5. The global methane budget 2000–2012 / M. Saunio, P. Bousquet, B. Poulter et al. // *Earth System Science Data*. – 2016. – Vol. 8. – P. 697–751. DOI: 10.5194/essd-8-697-2016.
6. 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. DOI: 10.1038/35036572.
7. Ohfuji H., Rickard D. Experimental syntheses of framboids – a review // *Earth-Science Reviews*. – 2005. – Vol. 71. – P. 147–170. DOI: 10.1016/j.earscirev.2005.02.001.
8. Harmandas N.G., Navarro Fernandez E., Koutsoukos P.G. Crystal growth of pyrite in aqueous solutions. Inhibition by organophosphorus compounds // *Langmuir*. – 1998. – Vol. 14. – P. 1250–1255. DOI: 10.1021/la970354c
9. Drachev S.S. Laptev Sea rifted continental margin: modern knowledge and unsolved questions // *Polarforschung*. – 2000. – Vol. 68. – P. 41–50.
10. Trace element content of sedimentary pyrite as a new proxy for deep-time ocean-atmosphere evolution / R.R. Large, J.A. Halpin, L.V. Danyushevsky, V.V. Maslennikov, S.W. Bull, J.A. Long, D.D. Gregory, E. Lounejeva, T.W. Lyons, P.J. Sack, P.J. McGoldrick, C.R. Calver // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2014. – Vol. 389. – P. 209–220. DOI: 10.1016/j.epsl.2013.12.020.
11. Trace elements in methane-seep carbonates: potentials, limitations, and perspectives / D. Smrzka, D. Feng, T. Himmler, J. Zwicker, Y. Hu, P. Monien, N. Tribouillard, D. Chen, J. Peckmann // *Earth-Science Reviews*. – 2020. – Vol. 208. – 103263. DOI: 10.1016/j.earscirev.2020.103263.
12. Huerta-Diaz M.A., Morse J.W. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1992. – Vol. 56. – P. 2681–2702.
13. Geochemistry and mineralogy of sediments and authigenic carbonates from the Malta Plateau, Strait of Sicily (Central Mediterranean): relationships with mud/fluid release from a mud volcano system / M. Cangemi, R. Di Leonardo, A. Bellanca, A. Cundy, R. Neri, M. Angelone // *Chemical Geology*. – 2010. – Vol. 276. – P. 294–308. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2010.06.014.
14. Multistage sedimentary and metamorphic origin of pyrite and gold in the Giant Sukhoi log deposit, Lena Gold Province, Russia / R.R. Large, V.V. Maslennikov, F. Robert, L.V. Danyushevsky, Z. Chang // *Economic Geology*. – 2007. – Vol. 102. – P. 1233–1267. DOI: 10.2113/gsecongeo.102.7.1233.
15. Wang B., Lei H., Huang F. Impacts of sulfate-driven anaerobic oxidation of methane on the morphology, sulfur isotope, and trace element content of authigenic pyrite in marine sediments of the northern South China Sea // *Marine and Petroleum Geology*. – 2022. – Vol. 139. – 105578. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2022.105578.

16. Geochemical signatures of intense episodic anaerobic oxidation of methane in near-surface sediments of a recently discovered cold seep (Kveithola trough, NW Barents Sea) / M. Bazzaro, N. Ogrinc, F. Relitti, R.G. Lucchi, M. Giani, G. Adami, E. Pavoni, C. De Vittor // *Marine Geology*. – 2020. – Vol. 425. – 106189. DOI: 10.1016/j.margeo.2020.106189.
17. The enrichment of heavy iron isotopes in authigenic pyrite as a possible indicator of sulfate-driven anaerobic oxidation of methane: Insights from the South China Sea / Z. Lin, X. Sun, Y. Lu, H. Strauss, L. Xu, J. Gong, B.M.A. Teichert, R. Lu, H. Lu, W. Sun, J. Peckmann // *Chemical Geology*. – 2017. – Vol. 449. – P. 15–29. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2016.11.032.
18. Geochemistry of deep sea sediments at cold seep sites in the Nankai Trough: Insights into the effect of anaerobic oxidation of methane / H. Sato, K.I. Hayashi, Y. Ogawa, K. Kawamura // *Marine Geology*. – 2012. – Vol. 323–325. – P. 47–55. DOI: 10.1016/j.margeo.2012.07.013.
19. The impact of diffusive transport of methane on pore-water and sediment geochemistry constrained by authigenic enrichments of carbon, sulfur, and trace elements: A case study from the Shenhu area of the South China Sea / Y. Hu, D. Feng, J. Peckmann, S. Gong, Q. Liang, H. Wang, D. Chen // *Chemical Geology*. – 2020. – Vol. 553. – 119805. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2020.119805.
20. Effects of sulfate reduction processes on the trace element geochemistry of sedimentary pyrite in modern seep environments / Z. Lin, X. Sun, K. Chen, H. Strauss, R. Klemm, D. Smrzka, T. Chen, Y. Lu, J. Peckmann // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2022. – Vol. 333. – P. 75–94. DOI: 10.1016/j.gca.2022.06.026.
21. Enrichment mechanism of trace elements in pyrite under methane seepage / X. Miao, X. Feng, J. Li, X. Liu, J. Liang, J. Feng, Q. Xiao, X. Dan, J. Wei // *Geochemical Perspectives Letters*. – 2022. – Vol. 21. – P. 18–22. DOI: 10.7185/geochemlet.2211.
22. Coastal erosion vs riverine sediment discharge in the Arctic Shelf seas / V. Rachold, M.N. Grigoriev, F.E. Are, S. Solomon, E. Reimnitz, H. Kassens, M. Antonow // *International Journal of Earth Sciences*. – 2000. – Vol. 89. – P. 450–460. DOI: 10.1007/s005310000113.
23. Natural and technogenic water and sediment supply to the Laptev Sea / A.M. Alabyan, R.S. Chalov, V.N. Korotaev, A.Y. Sidorchuk, A.A. Zaitsev // *Berichte zur Polarforschung*. – 1995. – Vol. 176. – P. 265–271.
24. Драчев С.С. О тектонике фундамента шельфа моря Лаптевых // *Геотектоника*. – 2002. – Т. 34. – С. 60–76.
25. Franke D., Hinz K., Oncken O. The Laptev Sea rift // *Marine and Petroleum Geology*. – 2001. – Vol. 18. – P. 1083–1127. DOI: 10.1016/S0264-8172(01)00041-1.
26. Distribution of permafrost and gas hydrates in relation to intensive gas emission in the central part of the Laptev Sea (Russian Arctic) / V. Bogoyavlensky, A. Kishankov, A. Kazanin, G. Kazanin // *Marine and Petroleum Geology*. – 2022. – Vol. 138. – 105527. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2022.105527.
27. Cold-seep carbonates of the Laptev Sea continental slope: Constraints from fluid sources and environment of formation / A. Ruban, M. Rudmin, A. Mazurov, D. Chernykh, O. Dudarev, I. Semiletov // *Chemical Geology*. – 2022. – Vol. 610. – 121103. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2022.121103.
28. Methane-derived authigenic carbonates on the seafloor of the Laptev Sea Shelf / M.D. Kravchishina, A.Y. Lein, M.V. Flint, B.V. Baranov, A.Y. Miroshnikov, E.O. Dubinina, O.M. Dara, A.G. Boev, A.S. Savvichev // *Frontiers in Marine Science*. – 2021. – Vol. 8. – 690304. DOI: 10.3389/fmars.2021.690304.
29. The formation of authigenic carbonates at a methane seep site in the northern part of the Laptev Sea / A. Ruban, M. Rudmin, O. Dudarev, A. Mazurov // *Minerals*. – 2020. – Vol. 10. – P. 1–14. DOI: 10.3390/min10110948.
30. Влияние метановых сипов на морфологию аутигенного пирита в донных осадках континентального склона моря Лаптевых / А.С. Рубан, Я.В. Милевский, Д.В. Черных, Е.В. Гершелис, О.В. Дударев, А.В. Доманюк, И.П. Семилетов // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2022. – Т. 333. – № 12. – С. 88–98. DOI: 0.18799/24131830/2022/12/3848.
31. Wilkin R.T., Barnes H.L., Brantley S.L. The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: an indicator of redox conditions // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1996. – Vol. 60. – P. 3897–3912. DOI: 10.1016/0016-7037(96)00209-8.
32. Raiswell R., Berner R.A. Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments // *American Journal of Science*. – 1985. – Vol. 285. – P. 710–724. DOI: 10.2475/AJS.285.8.710.
33. Rickard D. Sedimentary pyrite framboid size-frequency distributions: a meta-analysis // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 2019. – Vol. 522. – P. 62–75. DOI: 10.1016/j.palaeo.2019.03.010.
34. Enhanced framboidal pyrite formation related to anaerobic oxidation of methane in the sulfate-methane transition zone of the northern South China Sea / Q. Lin, J. Wang, T.J. Algeo, F. Sun, R. Lin // *Marine Geology*. – 2016. – Vol. 379. – P. 100–108. DOI: 10.1016/j.margeo.2016.05.016.
35. Effects of methane seepage activity on the morphology and geochemistry of authigenic pyrite / X. Miao, X. Feng, X. Liu, J. Li, J. Wei // *Marine and Petroleum Geology*. – 2021. – Vol. 133. – 105231. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2021.105231.
36. Free hydrocarbon gas, gas hydrate, and authigenic minerals in chemosynthetic communities of the northern Gulf of Mexico continental slope: relation to microbial processes / R. Sassen, H.H. Roberts, R. Carney, A.V. Milkov, D.A. DeFreitas, B. Lanoil, C. Zhang // *Chemical Geology*. – 2004. – Vol. 205. – P. 195–217. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2003.12.032.
37. Taylor K.G., Macquaker J.H.S. Iron minerals in marine sediments record chemical environments // *Elements*. – 2011. – Vol. 7. – P. 113–118. DOI: 10.2113/gselements.7.2.113.
38. 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. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2023.106638.
39. Kvenvolden K.A. Gas hydrates – geological perspective and global change // *Reviews of Geophysics*. – 1993. – Vol. 31. – P. 173–187. DOI: 10.1029/93RG00268.
40. Trace element content of sedimentary pyrite in black shales / D.D. Gregory, R.R. Large, J.A. Halpin, E.L. Baturina, T.W. Lyons, S. Wu, L. Danyushevsky, P.J. Sack, A. Chappaz, V.V. Maslennikov, S.W. Bull // *Economic Geology*. – 2015. – Vol. 110. – P. 1389–1410. DOI: 10.2113/econgeo.110.6.1389.

41. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update / N. Tribouillard, T.J. Algeo, T. Lyons, A. Riboulleau // *Chemical Geology*. – 2006. – Vol. 232. – P. 12–32. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2006.02.012.
42. Rickard D. Metal sequestration by sedimentary iron sulfides // *Sulfidic sediments and sedimentary rocks* / Ed. by D. Rickard. – New York: Elsevier, 2012. – P. 287–317.
43. Sedimentary pyrite proxy for atmospheric oxygen: evaluation of strengths and limitations / R. Large, I. Mukherjee, L. Danyushevsky, D. Gregory, J. Steadman, R. Corkrey // *Earth-Science Reviews*. – 2022. – Vol. 227. – 103941. DOI: 10.1016/j.earscirev.2022.103941.
44. Seep dynamics as revealed by authigenic carbonates from the eastern Qiongdongnan Basin, South China Sea / Y. Liu, J. Wei, Y. Li, J. Chang, X. Miao, H. Lu // *Marine and Petroleum Geology*. – 2022. – Vol. 142. – 105736. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2022.105736.
45. Scott C., Lyons T.W. Contrasting molybdenum cycling and isotopic properties in euxinic versus non-euxinic sediments and sedimentary rocks: refining the paleoproxies // *Chemical Geology*. – 2012. – Vol. 324–325. – P. 19–27. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2012.05.012
46. Gregory D., Meffre S., Large R. Comparison of metal enrichment in pyrite framboids from a metal-enriched and metal-poor Estuary // *American Mineralogist*. – 2014. – Vol. 99. – P. 633–644. DOI: 10.2138/am.2014.4545.
47. Geochemistry of cold seepage-impacted sediments: Per-ascensum or per-descensum trace metal enrichment? / N. Tribouillard, E.A. du Châtelet, A. Gay, F. Barbécot, P. Sansjofre, J.L. Potdevin // *Chemical Geology*. – 2013. – Vol. 340. – P. 1–12. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2012.12.012.
48. Trace element signatures in sedimentary pyrite as indicators of methane seepage activities / X. Yu, X. Miao, D. Oppo, H. Guan, J. Wei, J. Li, T. Wu // *Marine and Petroleum Geology*. – 2025. – Vol. 173. – 107290. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2025.107290.

Информация об авторах

Алексей Сергеевич Рубан, кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; ruban@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0001-5852-8201>

Максим Андреевич Рудмин, кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; rudminma@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0002-9004-9929>

Олег Викторович Дударев, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник лаборатории арктических исследований, Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, Россия, 690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43; dudarev@poi.dvo.ru

Игорь Петрович Семилетов, член-корреспондент РАН, доктор географических наук, заведующий лабораторией арктических исследований, Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, Россия, 690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43, ipsemiletov@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0003-1741-6734>

Поступила в редакцию: 13.03.2025

Поступила после рецензирования: 24.03.2025

Принята к публикации: 10.04.2025

REFERENCES

1. Rickard D., Mussmann M., Steadman J.A. Sedimentary sulfides. *Elements*, 2017, vol. 13, pp. 117–122. DOI: 10.2113/gselements.13.2.117.
2. Berner R.A. Sedimentary pyrite formation: an update. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, vol. 48, pp. 605–615. DOI: 10.1016/0016-7037(84)90089-9.
3. Sun T., Cao K., Yin P., Jiang X., Tian Y. Authigenic pyrite and gypsum minerals in offshore Zhoushan sediments: morphology, formation, and environmental implications. *Frontiers in Earth Science*, 2023, vol. 11, pp. 1–13. DOI: 10.3389/feart.2023.1165809.
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., Meluzov A., Gustafsson 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: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2015, vol. 373, 20140451. DOI: 10.1098/rsta.2014.0451.
5. Saunio M., Bousquet P., Poulter B. The global methane budget 2000–2012. *Earth System Science Data*, vol. 8, pp. 697–751. DOI: 10.5194/essd-8-697-2016.
6. Boetius A., Ravenschlag 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. DOI: 10.1038/35036572.
7. Ohfuji H., Rickard D. Experimental syntheses of framboids – a review. *Earth-Science Reviews*, 2025, vol. 71, pp. 147–170. DOI: 10.1016/j.earscirev.2005.02.001.
8. Harmandas N.G., Navarro Fernandez E., Koutsoukos P.G. Crystal growth of pyrite in aqueous solutions. Inhibition by organophosphorus compounds. *Langmuir*, 1998, vol. 14, pp. 1250–1255. DOI: 10.1021/la970354c.

9. Drachev S.S. Laptev Sea rifted continental margin: modern knowledge and unsolved questions. *Polarforschung*, 2000, vol. 68, pp. 41–50.
10. Large R.R., Halpin J.A., Danyushevsky L.V., Maslennikov V.V., Bull S.W., Long J.A., Gregory D.D., Lounejeva E., Lyons T.W., Sack P.J., McGoldrick P.J., Calver C.R. Trace element content of sedimentary pyrite as a new proxy for deep-time ocean-atmosphere evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, vol. 389, pp. 209–220. DOI: 10.1016/j.epsl.2013.12.020.
11. Smrzka D., Feng D., Himmler T., Zwicker J., Hu Y., Monien P., Tribovillard N., Chen D., Peckmann J. Trace elements in methane-seep carbonates: potentials, limitations, and perspectives. *Earth-Science Reviews*, 2020, vol. 208, 103263, DOI: 10.1016/j.earscirev.2020.103263.
12. Huerta-Diaz M.A., Morse J.W. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, vol. 56, pp. 2681–2702. DOI: 10.1016/0016-7037(92)90353-K.
13. Cangemi M., Di Leonardo R., Bellanca A., Cundy A., Neri R., Angelone M. Geochemistry and mineralogy of sediments and authigenic carbonates from the Malta Plateau, Strait of Sicily (Central Mediterranean): Relationships with mud/fluid release from a mud volcano system. *Chemical Geology*, 2010, vol. 276, pp. 294–308. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2010.06.014.
14. Large R.R., Maslennikov V.V., Robert F., Danyushevsky L.V., Chang Z. Multistage sedimentary and metamorphic origin of pyrite and gold in the Giant Sukhoi log deposit, Lena Gold Province, Russia. *Economic Geology*, 2007, vol. 102, pp. 1233–1267. DOI: 10.2113/gsecongeo.102.7.1233.
15. Wang B., Lei H., Huang F. Impacts of sulfate-driven anaerobic oxidation of methane on the morphology, sulfur isotope, and trace element content of authigenic pyrite in marine sediments of the northern South China Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 2022, vol. 139, 105578. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2022.105578.
16. Bazzaro M., Ogrinc N., Relitti F., Lucchi R.G., Giani M., Adami G., Pavoni E., De Vittor C. Geochemical signatures of intense episodic anaerobic oxidation of methane in near-surface sediments of a recently discovered cold seep (Kveithola trough, NW Barents Sea). *Marine Geology*, vol. 425, 106189. DOI: 10.1016/j.margeo.2020.106189.
17. Lin Z., Sun X., Lu Y., Strauss H., Xu L., Gong J., Teichert B.M.A., Lu R., Lu H., Sun W., Peckmann J. The enrichment of heavy iron isotopes in authigenic pyrite as a possible indicator of sulfate-driven anaerobic oxidation of methane: Insights from the South China Sea. *Chemical Geology*, 2017, vol. 449, pp. 15–29. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2016.11.032.
18. Sato H., Hayashi K.I., Ogawa Y., Kawamura K. Geochemistry of deep sea sediments at cold seep sites in the Nankai Trough: insights into the effect of anaerobic oxidation of methane. *Marine Geology*, 2012, vol. 323–325, pp. 47–55. DOI: 10.1016/j.margeo.2012.07.013.
19. Hu Y., Feng D., Peckmann J., Gong S., Liang Q., Wang H., Chen D. The impact of diffusive transport of methane on pore-water and sediment geochemistry constrained by authigenic enrichments of carbon, sulfur, and trace elements: A case study from the Shenhu area of the South China Sea. *Chemical Geology*, 2020, vol. 553, 119805. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2020.119805.
20. Lin Z., Sun X., Chen K., Strauss H., Klemm R., Smrzka D., Chen T., Lu Y., Peckmann J. Effects of sulfate reduction processes on the trace element geochemistry of sedimentary pyrite in modern seep environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, vol. 333, pp. 75–94. DOI: 10.1016/j.gca.2022.06.026.
21. Miao X., Feng X., Li J., Liu X., Liang J., Feng J., Xiao Q., Dan X., Wei J. Enrichment mechanism of trace elements in pyrite under methane seepage. *Geochemical Perspectives Letters*, 2022, vol. 21, pp. 18–22. DOI: 10.7185/geochemlet.2211.
22. Rachold V., Grigoriev M.N., Are F.E., Solomon S., Reimnitz E., Kassens H., Antonow M. Coastal erosion vs riverine sediment discharge in the Arctic Shelf seas. *International Journal of Earth Sciences*, 2000, vol. 89, pp. 450–460. DOI: 10.1007/s005310000113.
23. Alabyan A.M., Chalov R.S., Korotaev V.N., Sidorchuk A.Y., Zaitsev A.A. Natural and technogenic water and sediment supply to the Laptev Sea. *Berichte zur Polarforschung*, 1995, vol. 176, pp. 265–271.
24. Drachev S.S. On the basement tectonics of the Laptev Sea shelf. *Geotectonics*, 2002, vol. 34, pp. 60–76. (In Russ.)
25. Franke D., Hinz K., Oncken O. The Laptev Sea rift. *Marine and Petroleum Geology*, 2001, vol. 18, pp. 1083–1127. DOI: 10.1016/S0264-8172(01)00041-1.
26. Bogoyavlensky V., Kishankov A., Kazanin A., Kazanin G. Distribution of permafrost and gas hydrates in relation to intensive gas emission in the central part of the Laptev Sea (Russian Arctic). *Marine and Petroleum Geology*, 2022, vol. 138, 105527. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2022.105527.
27. Ruban A., Rudmin M., Mazurov A., Chernykh D., Dudarev O., Semiletov I. Cold-seep carbonates of the Laptev Sea continental slope: Constraints from fluid sources and environment of formation. *Chemical Geology*, 2022, vol. 610, 121103. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2022.121103.
28. Kravchishina M.D., Lein A.Y., Flint M. V., Baranov B. V., Miroshnikov A.Y., Dubinina E.O., Dara O.M., Boev A.G., Savvichev A.S. Methane-derived authigenic carbonates on the seafloor of the Laptev Sea Shelf. *Frontiers in Marine Science*, 2021, vol. 8, 690304. DOI: 10.3389/fmars.2021.690304.
29. Ruban A., Rudmin M., Dudarev O., Mazurov A. The formation of authigenic carbonates at a methane seep site in the northern part of the Laptev Sea. *Minerals*, 2020, vol. 10, 948. DOI: 10.3390/min10110948.
30. Ruban A.S., Milevsky Ya.V., Chernykh D.V., Gershelis E.V., Dudarev O.V., Domanyuk A.V., Semiletov I.P. Methane seepage impact on authigenic pyrite morphology in sediments of the Laptev Sea continental slope. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 12, pp. 88–98. (In Russ.) DOI: 10.18799/24131830/2022/12/3848.
31. Wilkin R.T., Barnes H.L., Brantley S.L. The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: an indicator of redox conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, vol. 60, pp. 3897–3912. DOI: 10.1016/0016-7037(96)00209-8.
32. Raiswell R., Berner R.A. Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. *American Journal of Science*, 1985, vol. 285, pp. 710–724. DOI: 10.2475/AJS.285.8.710.
33. Rickard D. Sedimentary pyrite framboid size-frequency distributions: a meta-analysis. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2019, vol. 522, pp. 62–75. DOI: 10.1016/j.palaeo.2019.03.010.

34. Lin Q., Wang J., Algeo T.J., Sun F., Lin R. Enhanced framboidal pyrite formation related to anaerobic oxidation of methane in the sulfate-methane transition zone of the northern South China Sea. *Marine Geology*, 2016, vol. 379, pp. 100–108. DOI: 10.1016/j.margeo.2016.05.016.
35. Miao X., Feng X., Liu X., Li J., Wei J. Effects of methane seepage activity on the morphology and geochemistry of authigenic pyrite. *Marine and Petroleum Geology*, 2021, vol. 133, 105231. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2021.105231.
36. Sassen R., Roberts H.H., Carney R., Milkov A.V., DeFreitas D.A., Lanoil B., Zhang C. Free hydrocarbon gas, gas hydrate, and authigenic minerals in chemosynthetic communities of the northern Gulf of Mexico continental slope: Relation to microbial processes. *Chemical Geology*, 2004, vol. 205, pp. 195–217. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2003.12.032.
37. Taylor K.G., Macquaker J.H.S. Iron minerals in marine sediments record chemical environments. *Elements*, 2011, vol. 7, pp. 113–118. DOI: 10.2113/GSELEMENTS.7.2.113.
38. 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, 106638. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2023.106638.
39. Kvenvolden K.A. Gas hydrates – geological perspective and global change. *Reviews of Geophysics*, 2020, vol. 31, pp. 173–187. DOI: 10.1029/93RG00268.
40. Gregory D.D., Large R.R., Halpin J.A., Baturina E.L., Lyons T.W., Wu S., Danyushevsky L., Sack P.J., Chappaz A., Maslennikov V.V., Bull S.W. Trace element content of sedimentary pyrite in black shales. *Economic Geology*, 2015, vol. 110, pp. 1389–1410. DOI: 10.2113/econgeo.110.6.1389.
41. Tribouillard N., Algeo T.J., Lyons T., Riboulleau A. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology*, vol. 232, pp. 12–32. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2006.02.012.
42. Rickard D. Metal sequestration by sedimentary iron sulfides. *Sulfidic sediments and sedimentary rocks*. Ed. by D. Rickard. New York, Elsevier, 2012. pp 287–317.
43. Large R., Mukherjee I., Danyushevsky L., Gregory D., Steadman J., Corkrey R. Sedimentary pyrite proxy for atmospheric oxygen: evaluation of strengths and limitations. *Earth-Science Reviews*, 2022, vol. 227, 103941. DOI: 10.1016/j.earscirev.2022.103941.
44. Liu Y., Wei J., Li Y., Chang J., Miao X., Lu H. Seep dynamics as revealed by authigenic carbonates from the eastern Qiongdongnan Basin, South China Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 2022, vol. 142, 105736. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2022.105736.
45. Scott C., Lyons T.W. Contrasting molybdenum cycling and isotopic properties in euxinic versus non-euxinic sediments and sedimentary rocks: Refining the paleoproxies. *Chemical Geology*, 2012, vol. 324–325, pp. 19–27. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2012.05.012.
46. Gregory D., Meffre S., Large R. Comparison of metal enrichment in pyrite framboids from a metal-enriched and metal-poor Estuary. *American Mineralogist*, 2014, vol. 99, pp. 633–644. DOI: 10.2138/am.2014.4545.
47. Tribouillard N., Du Châtelet 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. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2012.12.012.
48. Yu X., Miao X., Oppo D., Guan H., Wei J., Li J., Wu T. Trace element signatures in sedimentary pyrite as indicators of methane seepage activities. *Marine and Petroleum Geology*, 2025, vol. 173, 107290. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2025.107290

Information about the authors

Alexey S. Ruban, Cand. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; ruban@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0001-5852-8201>

Maxim A. Rudmin, Cand. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; rudminma@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0002-9004-9929>

Oleg V. Dudarev, Dr. Sc., Chief Researcher, Russian Academy of Sciences, Pacific Oceanological Institute, 43, Baltiiskaya street, Vladivostok, 690041, Russian Federation; dudarev@poi.dvo.ru

Igor P. Semiletov, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sc., Professor, Head of the Laboratory of Arctic Research, Russian Academy of Sciences, Pacific Oceanological Institute, 43, Baltiiskaya street, Vladivostok, 690041, Russian Federation; ipsemiletov@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0003-1741-6734>

Received: 13.03.2025

Revised: 24.03.2025

Accepted: 10.04.2025