

# ПОДЗЕМНЫЕ ЛЬДЫ И НАЛЕДИ

УДК 551.328+551.345

doi: 10.15356/2076-6734-2018-2-199-212

## Формирование геохимических аномалий при миграции углеводородов в криолитозоне Западной Сибири

© 2018 г. А.Н. Курчатова<sup>1,2\*</sup>, В.В. Рогов<sup>1,3,4</sup>

<sup>1</sup>Институт криосферы Земли Тюменского научного центра СО РАН, Тюмень, Россия; <sup>2</sup>Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия; <sup>3</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; <sup>4</sup>Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

\*kanni@mail.ru

## Formation of geochemical anomalies in hydrocarbon migration in the permafrost zone of Western Siberia

A.N. Kurchatova<sup>1,2\*</sup>, V.V. Rogov<sup>1,3,4</sup>

<sup>1</sup>Earth Cryosphere Institute, Tyumen Scientific Centre, Siberian Branch of RAS, Tyumen, Russia; <sup>2</sup>Tyumen Industrial University, Tyumen, Russia; <sup>3</sup>Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; <sup>4</sup>Tyumen State University, Tyumen, Russia

\*kanni@mail.ru

Received September 1, 2017

Accepted February 15, 2018

**Keywords:** *authigenic minerals, biomorphic structures, cryolithozone, hydrocarbon migration, hydrohalcolith.*

### Summary

Climate warming can be caused by global changes due to emissions of the greenhouse gases, which are mainly carbon dioxide and methane. Although vertical migration of hydrocarbons (seepages) to the surface from oil and gas fields has been known for many years, this important environmental factor has not yet received due attention in the study of the Arctic and Subarctic regions. The major hydrocarbon-induced chemical and mineralogical changes within the permafrost stratum were investigated in the south of the Taz Peninsula in Western Siberia. The samples of frozen core from the deep (35 m) hole, which had been drilled from the top of hydrohalcolite, were examined to analyze the cryogenic texture of the frozen rock mass, to estimate the gas content in rock and ice, and to determine the authigenous mineral association using SEM and EDX spectroscopy analysis. It is shown that the migration of hydrocarbon gases through the permafrost stratum is caused by shear deformations with the formation of cryogenic crack-type textures on the sliding surfaces, which are characterized by the presence of gas-saturated ice crystallites and high jointing of quartz. It has been established that the migration of hydrocarbons, primarily methane, frozen in sedimentary strata causes significant changes of the pH/Eh parameters: local anaerobic conditions may be changed by micro-aerophilic ones through the formation of oxygen during crystallization of the water in the slide area; mainly neutral and weakly acidic conditions can locally be changed by the alkaline ones due to the cryogenic concentration of chlorides during freezing. It was found that the impulse character of hydrocarbon migration in permeation zones of frozen strata causes mosaic distribution of sulfate and iron reduction processes, which control the neogenesis (including as a result of microbiological processes) of various forms of iron compounds: sulfides – carbonates – oxides.

**Citation:** Kurchatova A.N., Rogov V.V. Formation of geochemical anomalies in hydrocarbon migration in the permafrost zone of Western Siberia. *Led i Sneg*. Ice and Snow. 2018. 58 (2): 199–212. [In Russian]. doi: 10.15356/2076-6734-2018-2-199-212

Поступила 1 сентября 2017

Принята к печати 15 февраля 2018 г.

**Ключевые слова:** *аутигенные минералы, биоморфные структуры, гидролакколит, криолитозона, миграция углеводородов.*

Рассматриваются геохимические процессы при миграции углеводородных газов по данным изучения мёрзлых отложений на территории юга Тазовского полуострова. Миграция газов обусловлена деформациями сдвига с образованием криогенных текстур с присутствием газонасыщенных кристаллитов льда по поверхностям скольжения. Импульсный характер миграции обуславливает микро мозаичное распределение процессов сульфат- и железоредукции, которые ведут к образованию, в том числе и с участием микробиологических процессов, различных форм железа: сульфидов, карбонатов, оксидов.

## Введение

Проблема эмиссии углекислого газа и метана из мёрзлых толщ — одна из самых острых и дискуссионных тем с конца прошлого столетия, когда было показано её влияние на повышение температуры атмосферы в высоких широтах. Большинство этих работ посвящено расчёту запасов органического углерода, захоронённого в синкриогенных породах [1]. Однако вопрос о том, насколько быстро в них происходят микробное разложение органики и эмиссия парниковых газов, недостаточно ясен [2]. В то же время непосредственная миграция глубинных углеводородных флюидов через мёрзлую толщу установлена геохимическими и геофизическими методами. Так, геохимические исследования содержания свободного газа ( $C_1-C_6$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ) в снегу и отложениях используются для поиска перспективных площадей залежей углеводородов в Западной Сибири. Тем не менее, этот важный природный фактор не получил должного внимания в исследованиях арктических и субарктических территорий. Многолетняя мерзлота всё ещё воспринимается как непроницаемый экран для газов [3, 4] с низкой активностью биохимических процессов [5]. Однако геохимическими исследованиями вне криолитозоны установлено, что длительная миграция углеводородов, макро- и микропросачивание газов приводят к формированию приповерхностных окислительно-восстановительных зон, благоприятных для жизнедеятельности бактерий [6]. Бактериальное окисление лёгких углеводородов может прямо или косвенно привести к значительным изменениям pH и Eh в осадочной толще, изменяя зоны образования и стабильности различных минералов, присутствующих в породе. В настоящей статье рассмотрены основные химические и минералогические изменения в мёрзлых породах, обусловленные миграцией углеводородных флюидов.

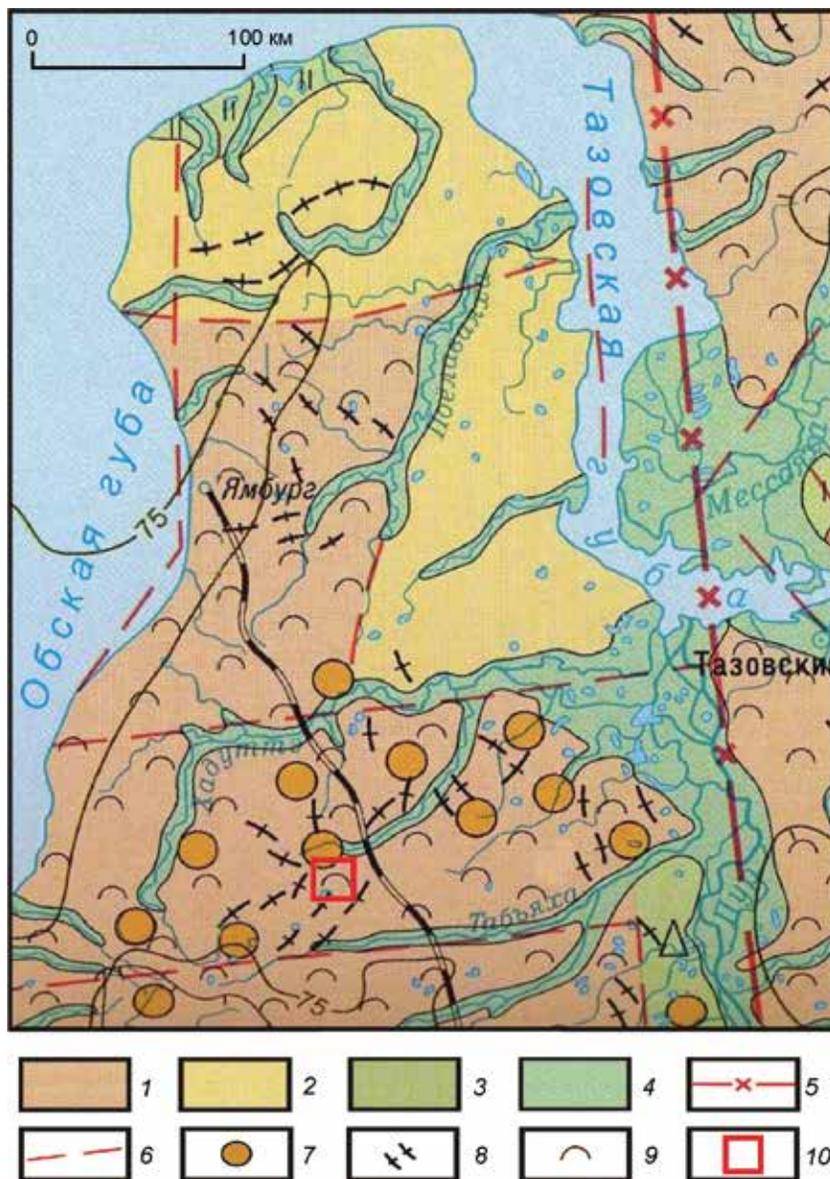
### Характеристика района работ и методы исследований

Исследования эмиссии газов и её воздействия на мёрзлые породы проводились на территории Песцового месторождения, располо-

женного в северной части Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна, на юге Тазовского полуострова (рис. 1). Месторождение расположено в зоне сплошного развития мёрзлых пород, талые зоны установлены только под руслами рек и озёрами. Для основной части территории мощность мёрзлых пород составляет от 300 до 450 м, а в поймах рек — от 50 до 150 м. Для территории характерно широкое распространение бугров пучения с ледяным ядром [8]. Формирование бугров пучения связано с дислокациями осадочного чехла, к которым приурочены выходы на поверхность глинистых пород палеогена, что в значительной степени обусловлено инверсией плотности горных пород по разрезу [9], поскольку объёмная масса палеогеновых диатомитов ( $0,8-1,0$  г/см<sup>3</sup>) намного меньше перекрывающих их олигоцен-четвертичных песчано-глинистых отложений ( $1,8-2,0$  г/см<sup>3</sup>). В верхней части разреза диатомовые глины имеют высокую льдистость, которая превышает полную влагоёмкость пород, а также засоленность около 0,6% (до 1,6%) главным образом за счёт сульфатов (до 90% от суммы анионов) [10, 11].

Авторами изучены образцы керна, полученного при бурении 35-метровой скважины с вершины одного из бугров пучения. Образцы мёрзлого грунта и льда отобраны в зимнее время и хранились при температуре  $-15$  °С. Препараты для исследования подготовлены методом реплик, который позволяет изучать структурный рисунок породы: форму, размеры, поверхность частиц и агрегатов, а также количественное и качественное соотношение компонентов мёрзлой породы в естественном сложении [12]. Этот же метод использован для исследования в поровом пространстве пород и в текстурных льдах аутигенных минералов и метастабильных коллоидов. Для получения информации о строении включений льда (определение размеров кристаллов, ориентировки их оптических осей) пробоподготовка препаратов дополнена методом травления [13].

Определение состава аутигенных минералов в репликах велось в лаборатории криотрасологии Института криосферы Земли Тюменского научного центра СО РАН методами электронной микроскопии с использованием растрового электронного микроскопа TM3000 (Hitachi), оборудованного энергодисперсионным спект-



**Рис. 1.** Местоположение района исследований [7]:

1 – возвышенности и гряды, 80–100 м; 2 – равнины, 30–60 (80) м; 3 – низменности и равнины, 0–25 (30) м; 4 – речные долины; 5 – региональные разломы; 6 – линеаменты; 7 – выраженные в рельефе диапиры; 8 – параллельно-грядовый рельеф; 9 – бугры пучения; 10 – район исследований

**Fig. 1.** Location of the study area [7]:

1 – elevations and ridges, 80–100 m; 2 – plains, 30–60 (80) m; 3 – lowlands and plains, 0–25 (30) m; 4 – river valleys; 5 – regional faults; 6 – lineaments; 7 – diapirs expressed in relief; 8 – parallel-ridge relief; 9 – frost mounds; 10 – study area

ральным микроанализатором SwiftED3000 (Oxford). Гранулометрический состав отложений определялся на лазерном анализаторе Mastersizer 3000 (Malvern) с дисперсией в водной среде. Минералогический состав отложений, включая анализ фракций крупного алеврита и тонкого песка для определения коэффициента криогенной контрастности (ККК) [13], выполнен на рентгеноструктурном дифрактометре 2D PHASER (Bruker) по методу Ритвельда. Анализ газового состава образцов льда и грунта выполнен с помощью газового хроматографа ХГ-1г с пламенно-ионизационным детектором в лаборатории геохимии нефти и газа Тюменского индустриального университета М.Д. Заватским. Для

определения микроконцентраций углеводородных газов проведена калибровка детектора, предел определения –  $1 \cdot 10^{-6} \%$  об. [14].

### Результаты исследований

Бурением вскрыты отложения, подстилающие ледяное ядро бугра пучения (лёд обнаружен на глубине 13–26,5 м от его вершины). Они представлены диатомовыми глинами преимущественно гидрослюдистого состава, иногда с присутствием, вероятно, аутигенного монтмориллонита, с включениями прослоев более песчаного материала. Минеральные зёрна доста-

точно чётко подразделяются на остроугольные обломки кварца и выветрелые силикаты; акцессорные минералы представлены ильменитом и рутилом, редко – цирконом. Характерные особенности отложений – отсутствие коллоидно-глинистой плёнки на поверхности минеральных зёрен и диатомовых глин, а также наличие разрушенных на месте обломков.

В криогенном строении диатомовых глин выделены две системы шпиров льда (рис. 2). Шпиры первого порядка толщиной до первых сантиметров залегают субгоризонтально; шпиры второго порядка (до 250 мкм) образуют в уплотнённых глинах наклонные параллельные слои. Шпиры сложены плоскогранными изометричными кристаллами льда. Ориентировка их главных оптических осей – перекрёстная, что характерно для сегрегационного льда [13]. В отдельных слоях льда присутствуют как изометричные, так и вытянутые вдоль шпиря кристаллы, а также фрагменты глин. Шпиры имеют смещения по вертикали и пилообразные изгибы, в узлах которых отмечено двойникование кристаллов.

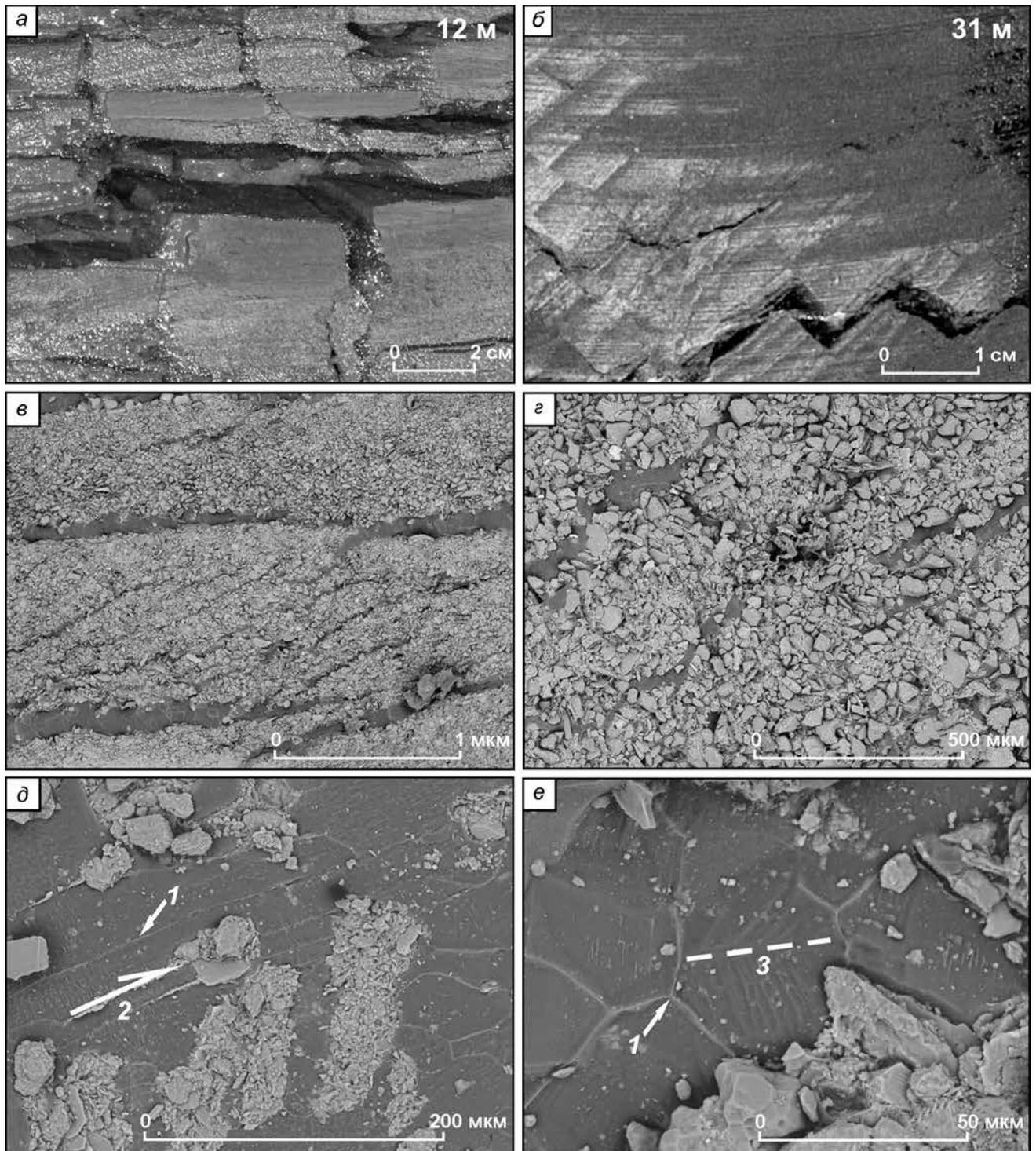
Остаточная концентрация метана в образцах диатомовых глин составила 7,6 и 2,2 % об. соответственно в грунте и во льду. В составе газа также обнаружены гомологи метана, водород и углекислый газ (рис. 3, а, б). Газообразные гомологи метана  $C_2-C_4$  служат ведущими показателями вертикальной миграции углеводородов при поисках перспективных площадей залежей нефти и газа, поскольку их происхождение связано с нефтегенерацией и они практически не образуются бактериями. Именно поэтому при геохимической съёмке этан, пропан и бутан относятся к ведущим показателям наличия глубинного источника их образования [15]. Зоны повышенной концентрации углекислого газа и избыточного содержания водорода относятся к косвенным признакам нефтегазоносности, поскольку это – продукты вторичного преобразования углеводородов под влиянием микробиологических, окислительных и других процессов [16]. В образцах мёрзлого грунта и льда установлено значительное количество газовых пузырьков, которые формируют протяжённые цепочки вдоль деформационных трещин. В шпирях льда диатомовых глин вместе с газовыми пузырьками обнаружены полые криогранные сферические и вытянутые образова-

ния (рис. 3, в-е); гексагональные грани и фигуры травления на них указывают на кристаллическую структуру льда. Такие аномальные формы кристаллов льда с газовыми включениями (газо-содержащие кристаллиты) могут расти совместно с плоскогранными кристаллами в условиях переохлаждённой и вязкой среды в присутствии солей и свободного газа [17].

В основании бугра под ледяным ядром на глубине 30–35 м в образцах глин обнаружены различные генерации сульфидов: аморфные фрамбоиды гидротроилита, сростки марказита, кристаллы пирита (рис. 4, а–г). В отдельных препаратах установлены новообразованные карбонаты (сидерит) и магнетит (см. рис. 4, д, е, соответственно), образующих геохимические аномалии над залежами нефти и газа.

### Обсуждение результатов

Анализ результатов площадных геохимических работ в Западной Сибири показывает широкое распространение вертикальной струйной миграции, в том числе через породы, традиционно считающиеся непроницаемыми [14]. Перепад давления от залежи вверх по разрезу приводит к возможности формирования процессов фильтрации (микрофильтрации) по системе открытых пор и трещин, образующихся на сводах растущих поднятий [18]. В криолитозоне с учётом реологических свойств мёрзлых пород она может обеспечиваться за счёт трещинной проницаемости. При длительных нагрузках деформации сдвига развиваются в газонасыщенных горизонтах с образованием системы параллельных наклонных шпиров по плоскостям скольжения. На этих участках встречаются многочисленные криогенно-разрушенные минеральные зёрна кварца и хрупкие структуры полевых шпатов (рис. 5) [13, 19]. Значения ККК, равные 0,94, 1,16, 1,29, 0,96 на глубине 31, 32, 33 и 34 м соответственно, подтверждают криогенный механизм разрушения отложений, который, вероятно, обусловлен многократными фазовыми переходами в результате локализации поровой воды в зоне сдвига. Ниже, на глубине 35,5 м, ККК = 0,70, что отражает условия гумидного литогенеза без существенного влияния фазовых переходов вода – лёд [20].

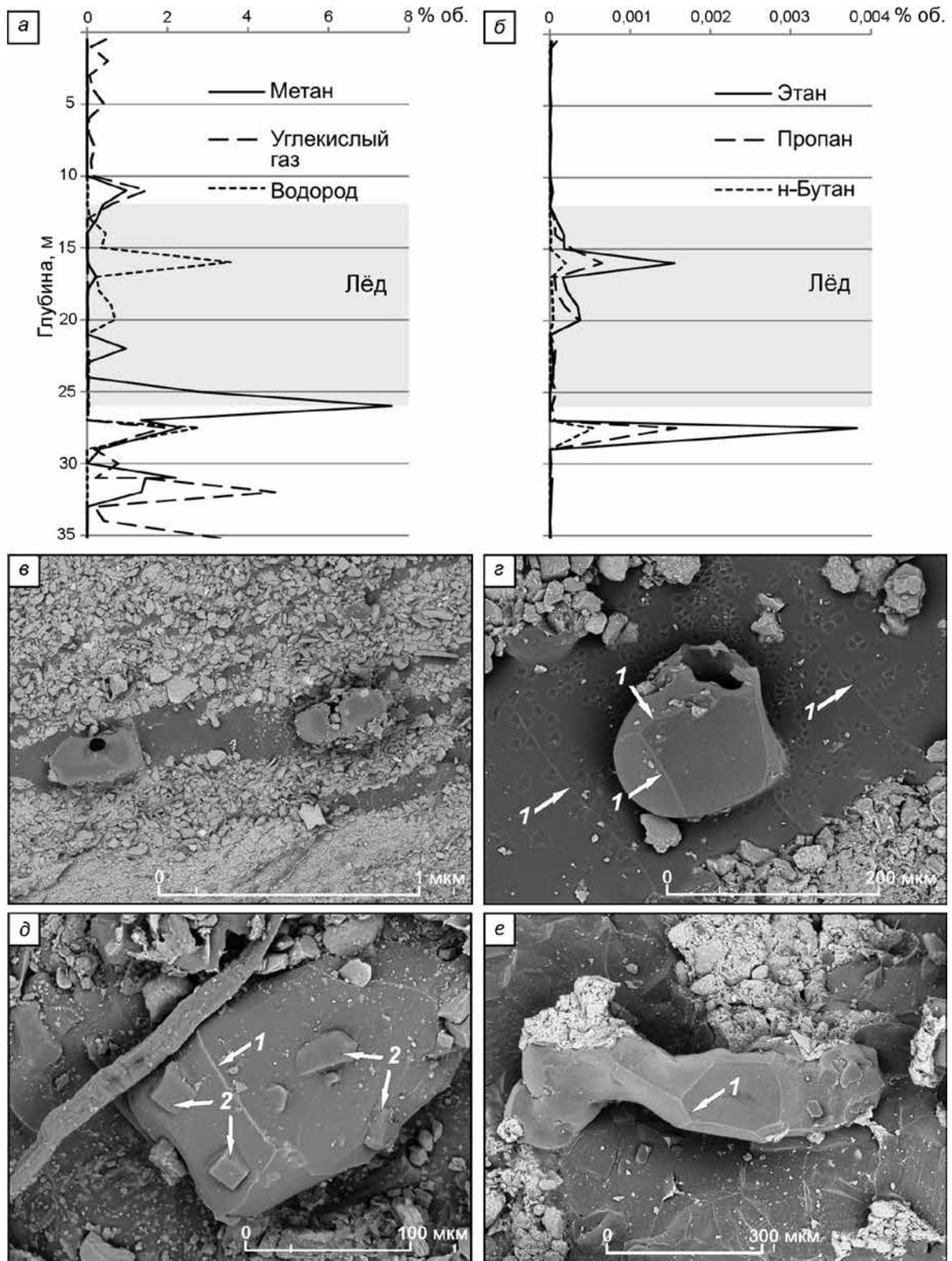


**Рис. 2.** Криогенное строение отложений:

*а* – сетчатая криотекстура отложений над ледяным ядром; *б* – трещинная криотекстура отложений, подстилающих ледяное ядро; *в* – горизонтальная и наклонная системы шлиров льда; *г* – изгибы и смещения шлиров льда; *д* – деформации сдвига в шлере льда; *е* – двойникование кристалла на изгибе шлира льда; *1* – границы кристаллов льда; *2* – направление сдвига; *3* – ось двойникования кристалла

**Fig. 2.** Cryogenic structures of sediments:

*a* – reticulated cryostructure above ice core; *б* – cracked cryostructure beneath ice core; *в* – horizontal and inclined ice layers; *г* – zigzag curves and displacement of ice layers; *д* – shift deformation in ice layer; *е* – the twinning of ice crystal at the displacement site; *1* – boundaries of ice crystal; *2* – direction of shift deformation in ice layer; *3* – axis of crystal twinning

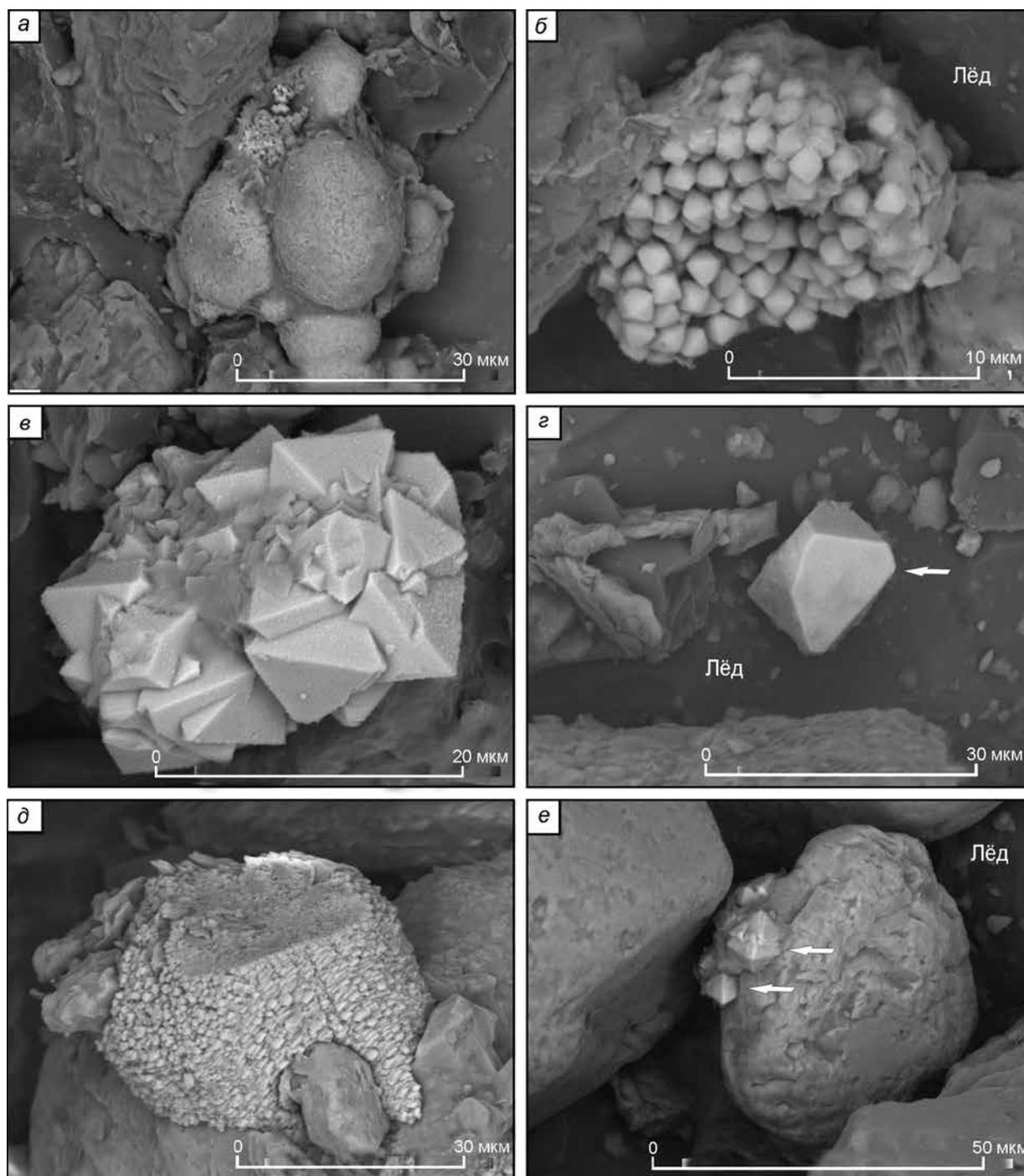


**Рис. 3.** Состав и включения газа в отложениях и ледяном ядре бугра пучения:

*a, б* – состав газа по разрезу бугра пучения; *в* – сферические кристаллиты в шлере льда; *г* – разрушенный кристаллит; *д* – футляровидная форма кристаллита; *е* – вытянутая форма кристаллита; *1* – границы кристаллов льда; *2* – фигуры травления

**Fig. 3.** Gas composition and gas inclusions in sediments and ice core:

*a, б* – gas composition; *в* – spherical ice crystallites; *г* – broken ice crystallite; *д* – case-like form; *е* – elongated ice crystallite; *1* – boundaries of ice crystal; *2* – etching figures



**Рис. 4.** Аутигенные минералы:

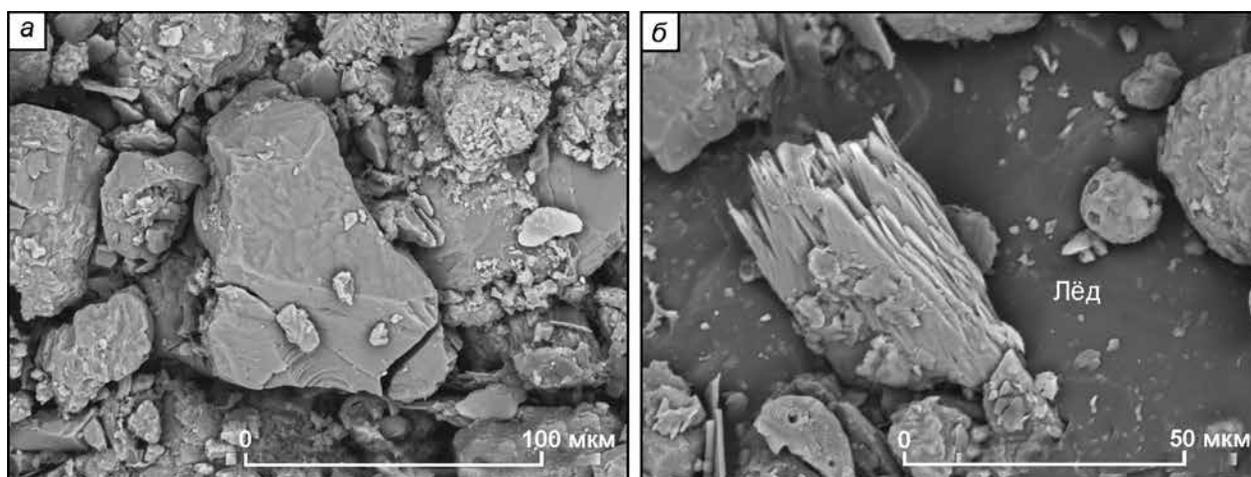
*a* – коллоидный агрегат сульфида железа; *б* – фрамбоид кристаллов пирита; *в* – сросток марказита, *г* – пирит; *д* – коллоидный агрегат сидерита; *е* – магнетит

**Fig. 4.** Authigenic minerals:

*a* – colloidal aggregates of iron sulfide; *б* – sulfide framboid; *в* – marcasite cluster, *г* – pyrite crystal; *д* – colloidal aggregate of siderite; *е* – magnetite

Для мёрзлых толщ характерна ярко выраженная восстановительная среда с преобладанием водородных ионов и высоким содержанием закис-

ного железа [13, 21]; в определённых фациальных условиях (например, аласные отложения) её отличает комплекс аутигенных сульфидов железа.



**Рис. 5.** Криогенно разрушенные минеральные зерна:  
 а – кварц; б – полевого шпат

**Fig. 5.** Cryogenic weathering of mineral grains:  
 а – quartz; б – feldspar

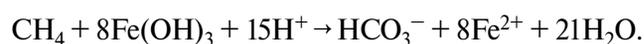
Однако минеральный ряд новообразований сульфидов в диатомовых глинах в основании бугра пучения – гидротроилит, марказит, пирит – более соответствует ассоциациям аутигенных минералов пород коллекторов и гидратонасыщенных морских осадков [22], чем синкриогенным озёрным отложениям, которые представлены сажистыми стяжениями мельниковита ( $\text{FeS} \cdot \text{Fe}_2\text{S} \cdot (\text{Fe}_3\text{S}_4)$ ), смайтита ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ) и макинавита ( $\text{Fe}_9\text{S}_8$ ) [21, 23].

Аморфные фрамбоиды гидротроилита с высоким содержанием железа, установленные в образцах с глубины 29–34 м (рис. 6, а, б), морфологически подобны биоструктурам, обнаруженным в природных анаэробных метановых обстановках независимо от температуры среды, глубины, давления, а также концентрации метана [24–26]. Так, в гидратонасыщенных осадках метановых сипов флуоресцентным методом обнаружены бактериальные конгломераты некультивируемых архей, близких к *Methanosarcinales* и *Methanobacteriales*, и сульфатредукторов, вероятно, относящихся к *Desulfosarcina/Desulfococcus*. Предполагается, что метаногенные археи окисляют метан и образуют водород через реакцию, обратную восстановлению  $\text{CO}_2$ ; в свою очередь, сульфатредуцирующие микроорганизмы активно потребляют водород и контролируют его низкую концентрацию [27, 28]:



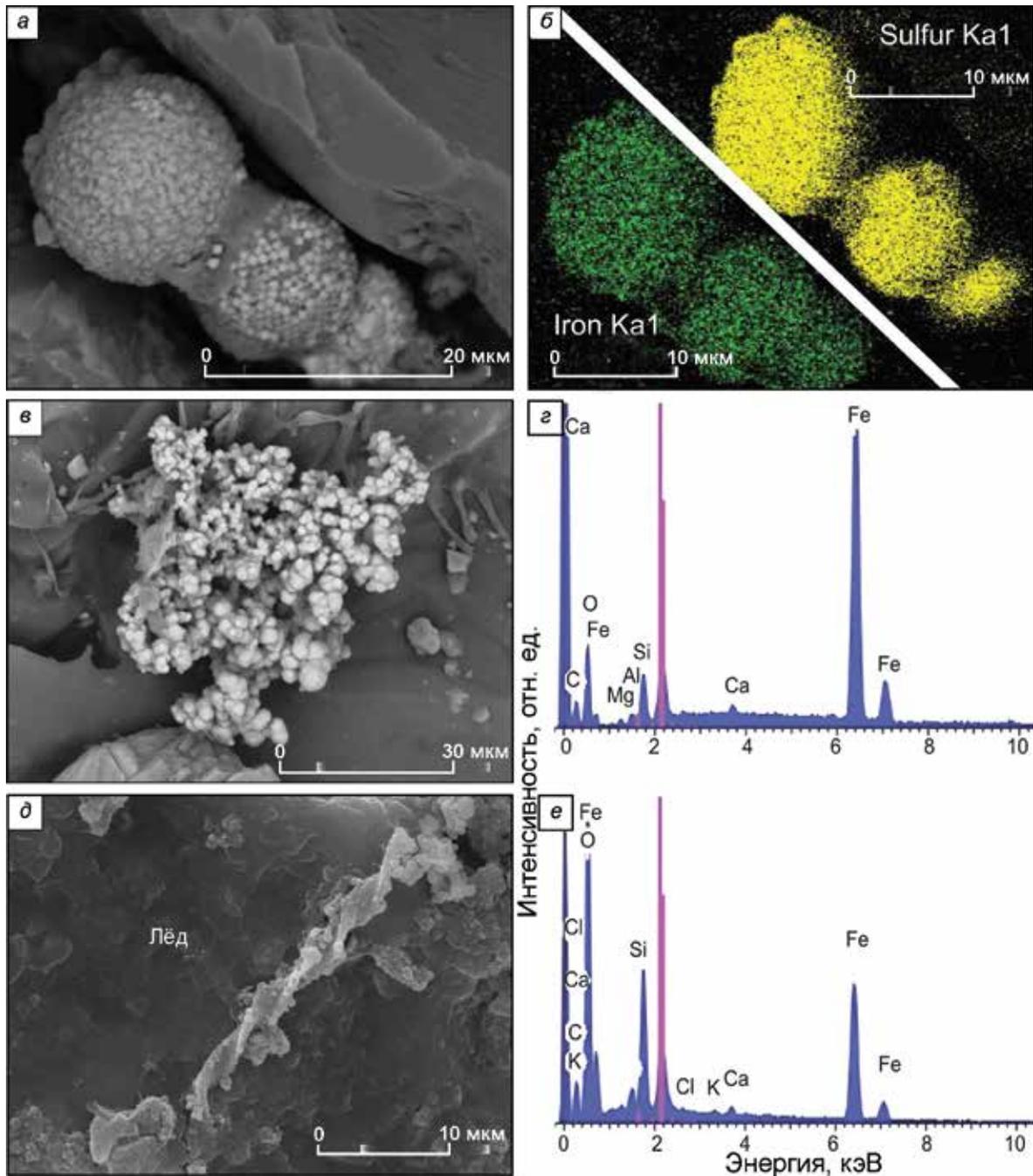
В обеднённых сульфатами анаэробных экосистемах пресноводных и солоноватых осадков

окисление метана может происходить за счёт микробной железоредукции, поскольку окисленные твёрдые фазы, такие как оксиды железа, также представляют собой термодинамически выгодные акцепторы электронов ( $\text{Fe}-\text{AOM}$ ) [29]:



В результате микробной железоредукции образуются аутигенные минералы, в частности, магнетит и сидерит [30, 31]. Так, в изученных образцах керна бугра пучения в поровом пространстве глин наиболее часто встречаются сульфиды железа, а в опесчаненных прослоях обнаружены преимущественно гранулированные агрегаты сидерита, расположенные на поверхности минеральных зёрен или цементирующие их. Помимо аутигенного сидерита, в препарате образца с глубины 29 м обнаружены скопления глобул  $\text{Fe}$ -карбоната (см. рис. 6, в, г). Подобные железосодержащие наноструктуры могли быть образованы бактериями *Acidiphilium sp.* в слабокислой ( $\text{pH} = 5 \div 7$ ) восстановительной ( $\text{Eh} < 0$ ) среде [32].

Другой тип железосодержащих структур морфологически подобен изогнутым спиральям, характерным для железобактерий *Gallionella* (см. рис. 6, д, е), обитающих в аэральных и микроаэрофильных условиях в среде, близкой к нейтральной [33]. Локальное появление кислорода в анаэробной обстановке мёрзлых толщ, необходимое для образования таких структур, возможно



**Рис. 6.** Биоморфные структуры:

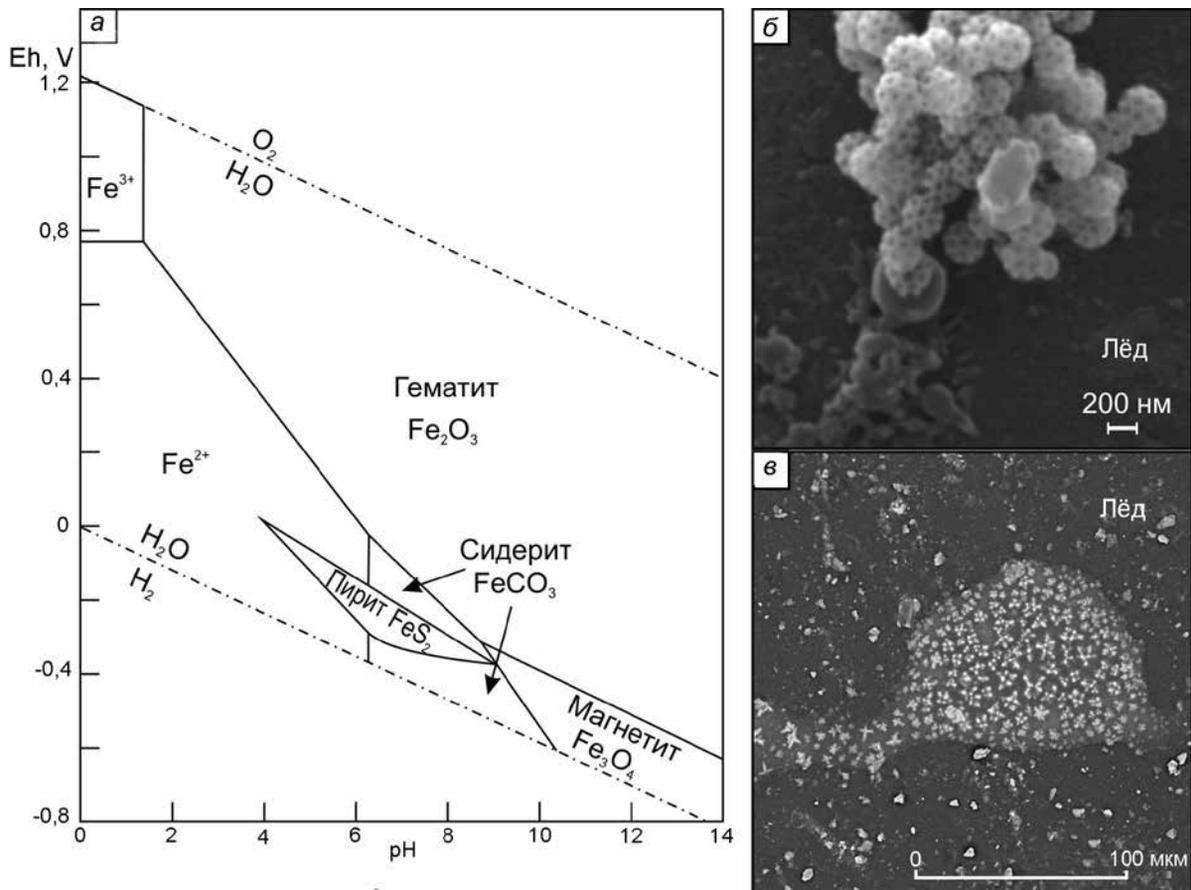
*a* – коллоидный агрегат сульфида железа; *б* – спектральный микроанализ: карты распределения железа и серы; *в* – наноглобулы сидерита; *г* – спектральный микроанализ наноглобул сидерита; *д* – железосодержащая структура с элементами двойной спирали, подобной фибриллам бактерий *Galionella*; *е* – её спектральный микроанализ

**Fig. 6.** Biomorphous structures:

*a* – colloidal aggregates of iron sulfide; *б* – spectral microanalysis: element maps of iron and sulfur; *в* – siderite nanoglobular crystals; *г* – spectral microanalysis of siderite nanoglobules; *д* – iron-containing form and spectral microanalysis; *е* – iron-containing form with the *Galionella*-like twisted stalks

при кристаллизации переохлаждённой поровой воды в зоне скольжения. Косвенно об активной железоредукции свидетельствует также отсут-

ствии коллоидных железоглинистых плёнок на поверхности минеральных зёрен и диатомовых образований, последние благодаря этому легко



**Рис. 7.** Геохимические обстановки устойчивости минералов в растворах:

*a* – совмещенная Eh–pH диаграмма равновесного соотношения оксидов, сульфидов и карбоната железа в воде при 25 °C и 1 атм. ( $\Sigma\text{CO}_2 = 10^\circ$  и  $\Sigma\text{S} = 10^{-6}$ ) [33]; *б* – наноглобулы серы в образце,  $h = 29$  м (pH < 7); *в* – линзы хлоридов во льду, тот же образец (pH > 7)

**Fig. 7.** Environmental geochemistry of the mineral stability in solutions:

*a* – composite Eh–pH diagram showing the stability relations for the iron oxides, carbonates, and sulfides in water at 25 °C and 1 atm. ( $\Sigma\text{CO}_2 = 10^\circ$  and  $\Sigma\text{S} = 10^{-6}$ ) [33]; *б* – sulfur nanoglobules in sample, depth 29 m (pH < 7); *в* – lenses of chlorides in the ice, the same sample (pH > 7)

определяются при микроскопических исследованиях даже без специальной пробоподготовки.

Отметим особенность микро мозаичного распределения участков с различными pH–Eh-условиями, которое контролирует новообразование железа в форме сидерита, сульфидов или оксида, наблюдаемое в микропрослоях песка и глины. Пример подобной природной системы, в которой одновременно могут участвовать растворённый карбонат и сера, – осадочные железные руды [34]. Для таких систем Гаррелс и Крайст [35] приводят совмещённую Eh–pH диаграмму (рис. 7, *a*), анализ которой показывает, что сидерит имеет значительное поле устойчивости только в условиях высокой активности растворённого карбоната (что характерно для

переохлаждённых поровых вод) и чрезвычайно низкой активности восстановленной серы для равновесных отношений при  $\Sigma\text{CO}_2 = 10^\circ$  и  $\Sigma\text{S} = 10^{-6}$ . При этом авторы [35] подчёркивают, что при низкой температуре сульфат-ион будет восстанавливаться чрезвычайно медленно, если только в этом процессе не участвуют живые организмы. Обнаружение в образце с глубины 34 м наноглобул серы (см. рис. 7, *б*) показывает возможность участия бактерий семейства *Ectothiorhodospiraceae*, способных к образованию глобул элементарной серы вне их клеток [36], в аутигенном минералообразовании в зонах флюидной проницаемости мёрзлых толщ.

Восстановительная обстановка, обусловленная миграцией углеводородов, прежде всего ме-

тана, при условии достаточного количества трёхвалентного железа (чтобы поддерживать низкие концентрации  $\text{HS}^-$ ) способствует образованию и других минералов – магнитных оксидов: маггемита ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) и магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Подобные процессы приводят к формированию магнитных поверхностных аномалий над нефтяными и газовыми месторождениями [6]. Для кристаллизации магнетита в абиогенной среде требуются высокие температура и давление, в то же время преобразование слабо окристаллизованного оксида железа в магнетит в анаэробных условиях и щелочной среде доказано для бактерий рода *Geobacter* [37, 38]. Возникновение таких локальных участков с высокой щёлочностью в изученном разрезе возможно в результате криогенной концентрации хлоридов при промерзании опреснённых морских отложений (см. рис. 7, в).

### Заключение

1. Вертикальная миграция углеводородных газов через мёрзлую толщу обусловлена деформациями сдвига в зонах проницаемости с образованием криогенных текстур трещинного типа по

поверхностям скольжения, которые характеризуются присутствием газонасыщенных кристаллитов льда и высокой трещиноватостью кварца.

2. Длительная миграция углеводородов, прежде всего метана, в осадочных мёрзлых толщах вызывает значительные изменения рН/Eh параметров: преимущественно строго анаэробные условия могут локально меняться на микроаэрофильные в результате выделения кислорода при кристаллизации воды в зоне скольжения; преимущественно нейтральные – слабокислые – условия могут локально меняться на щелочные в результате криогенной концентрации хлоридов при промерзании морских отложений.

3. Импульсный характер миграции углеводородов в зонах проницаемости мёрзлых толщ обуславливает зональность процессов сульфат- и железоредукции, что определяет микро мозаичное распределение новообразований различных форм железа: сульфидов, карбонатов, оксидов, в том числе биогенного происхождения.

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 18-05-00376.

**Acknowledgments.** This study was supported by Russian Science Foundation, Grant No 18-05-00376.

### Литература

1. Bischoff J., Mangelsdorf K., Gattinger A., Schlöter M., Kurchatova A.N., Herzsuh U., Wagner D. Response of methanogenic archaea to Late Pleistocene and Holocene climate changes in the Siberian Arctic // *Global Biogeochemical Cycles*. 2013. V. 27. № 2. P. 305–317.
2. Schuur E.A.G., McGuire A.D., Schaedel C., Grosse G., Harden J.W., Hayes D.J., Hugelius G., Koven C.D., Kuhry P., Lawrence D.M., Natali S.M., Olefeldt D., Romanovsky V.E., Schaefer K., Turetsky M.R., Treat C.C., Vonk J.E. Climate change and the permafrost carbon feedback // *Nature*. 2015. V. 520. № 7546. P. 171–179.
3. Hubberten H.W., Romanovskii N.N. The main features of permafrost in the Laptev Sea region, Russia – a review // 8-th Intern. Conf. on Permafrost. Switzerland: Zürich, 2003. P. 431–436.
4. Стрелецкая И.Д., Васильев А.А., Облогов Г.Е., Ванштейн Б.Г., Федин В.А., Задорожная Н.А. Метан в мёрзлых четвертичных отложениях и подземных льдах Западного Ямала // *Материалы Пятой конф. геокриологов России*. Ч. 10. Газ и газогидраты

### References

1. Bischoff J., Mangelsdorf K., Gattinger A., Schlöter M., Kurchatova A.N., Herzsuh U., Wagner D. Response of methanogenic archaea to Late Pleistocene and Holocene climate changes in the Siberian Arctic. *Global Biogeochemical Cycles*. 2013, 27 (2): 305–317.
2. Schuur E.A.G., McGuire A.D., Schaedel C., Grosse G., Harden J.W., Hayes D.J., Hugelius G., Koven C.D., Kuhry P., Lawrence D.M., Natali S.M., Olefeldt D., Romanovsky V.E., Schaefer K., Turetsky M.R., Treat C.C., Vonk J.E. Climate change and the permafrost carbon feedback. *Nature*. 2015, 520 (7546): 171–179.
3. Hubberten H.W., Romanovskii N.N. The main features of permafrost in the Laptev Sea region, Russia – a review. 8-th Intern. Conf. on Permafrost. Switzerland: Zürich, 2003: 431–436.
4. Streletskaya I.D., Vasiliev A.A., Oblogov G.E., Vanshteyn B.G., Fedin V.A., Zadorozhnaya N.A. Methan in the frozen Quaternary sediments and ground ice of the Western Yamal. *Materialy Pyatoy konferentsii geokriologov Rossii. Chast' 10. Gaz i gazogidraty v kriolitozone*. Abstracts of the Fifth Conf. of Russian Geocryologists. Part 10. Gas and gas hydrates in cryolithozone.

- драты в криолитозоне. М.: МГУ имени М.В. Ломоносова, 2016. С. 162–168.
5. *Yergeau E., Hogues H., Whyte L.G., Greer C.W.* The functional potential of high Arctic permafrost revealed by metagenomic sequencing, qPCR and microarray analyses // *ISME Journ.* 2010. № 4. P. 1206–1214.
  6. *Schumacher D.* Hydrocarbon-induced alteration of soils and sediments // *AAPG MEMOIRS.* 1996. V. 66. P. 71–89.
  7. Новейшая тектоника равнинной территории (с элементами структурной геоморфологии) // Атлас Ямало-Ненецкого автономного округа. Омск: ФГУП «Омская картографическая фабрика», 2004. С. 60–61.
  8. *Васильчук Ю.К., Буданцева Н.А., Васильчук А.К., Йошикава К., Подборный Е.Е., Чижова Ю.Н.* Изотопный состав ледяного ядра позднеплейстоценового булгуньяха на месторождении Песцовое в долине реки Евоя на юге Тазовского полуострова // *Криосфера Земли.* 2014. Т. XVIII. № 4. С. 47–58.
  9. *Кузин И.Л.* Геоморфология Западно-Сибирской равнины. СПб.: изд. Гос. полярной академии, 2005. 176 с.
  10. *Дубиков Г.И.* Состав и криогенное строение мерзлых толщ Западной Сибири. М.: Геос, 2002. 246 с.
  11. *Крицук Л.Н.* Подземные льды криолитозоны Западной Сибири. М.: Научный мир, 2010. 350 с.
  12. *Рогов В.В., Курчатова А.Н.* Патент RU 2528256 // Бюл. № 25 (10.09.2014). Способ изготовления реплик для исследования микростроения мерзлых пород в растровом электронном микроскопе.
  13. *Рогов В.В.* Основы криогенеза. Новосибирск: ГЕО, 2009. 202 с.
  14. *Заватский М.Д.* Изучение полей концентраций углеводородных газов в поверхностных природных сорбентах в связи с поисками и разведкой залежей нефти и газа в Западной Сибири: Автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. геол.-минер. наук. Тюмень: Тюменский гос. нефтегазовый ун-т, 2009. 23 с.
  15. *Коржов Ю.В., Исаев В.И., Жильцова А.А.* Проблемы нефтепоисковой геохимии и обобщающая схема миграции углеводородных флюидов // *Изв. Томского политех. ун-та.* 2011. Т. 318. № 1. С. 116–122.
  16. *Мильков А.В.* Роль метанообразующей деградации углеводородов в формировании гигантских сеноманских залежей сухого газа на севере Западной Сибири // *Геология нефти и газа.* 2010. № 4. С. 55–62.
  17. *Kurchatova A.N., Mel'nikov V.P., Rogov V.V.* Gas-bearing ice crystallites in clayey deposits // *Doklady Earth Sciences.* 2014. V. 459. № 2. P. 1510–1513. Moscow: Lomonosov Moscow State University, 2016: 162–168. [In Russian].
  5. *Yergeau E., Hogues H., Whyte L.G., Greer C.W.* The functional potential of high Arctic permafrost revealed by metagenomic sequencing, qPCR and microarray analyses. *ISME Journ.* 2010, 4: 1206–1214.
  6. *Schumacher D.* Hydrocarbon-induced alteration of soils and sediments. *AAPG MEMOIRS.* 1996, 66: 71–89.
  7. *Noveyshaya tektonika ravninnoy territorii (s elementami strukturnoy geomorfologii).* The newest tectonics of flat territory (with elements of structural geomorphology). Atlas of the Yamal-Nenets Autonomous District. Omsk: «Omskaya kartograficheskaya fabrika», 2004: 60–61. [In Russian].
  8. *Vasil'chuk Yu.K., Budantseva N.A., Vasil'chuk A.K., Yoshi-kava I., Podborny E.E., Chizhova Yu.N.* Isotopic composition of the ice core of the Late Pleistocene hydrolackolith at the Pestsovoye deposit in the Evoya River valley in the south of the Taz Peninsula. *Kryosfera Zemli.* Cryosphere of the Earth. 2014, XVIII (4): 47–58. [In Russian].
  9. *Kuzin I.L.* *Geomorfologiya Zapadno-Sibirskoy ravniny.* Geomorphology of the West Siberian Plain. St. Petersburg: Polar. Academy, 2005. 176 p. [In Russian].
  10. *Dubikov G.I.* *Sostav i kriogennoye stroeniye merzlykh tolshch Zapadnoy Sibiri.* Composition and cryogenic structure of the frozen strata of Western Siberia. Moscow: GEOS, 2002: 246 p. [In Russian].
  11. *Kritsuk L.N.* *Podzemnyye l'dy kriolitozony Zapadnoy Sibiri.* Underground ice in the cryolithozone of Western Siberia. Moscow: Scientific World, 2010: 350 p. [In Russian].
  12. *Rogov V.V., Kurchatova A.N.* Patent RU 2528256. Bul. № 25 (10.09.2014). The method of making replicas for studying the microstructure of frozen rocks in a scanning electron microscope [In Russian].
  13. *Rogov V.V.* *Osnovy kriogeneza.* Fundamentals of cryogenesis. Novosibirsk: GEO, 2009: 202 p. [In Russian].
  14. *Zavatskiy M.D.* Study of the fields of hydrocarbon gas concentrations in surface natural sorbents in connection with prospecting and exploration of oil and gas deposits in Western Siberia. PhD Thesis. Tyumen: TSOGU, 2009. 23 p. [In Russian].
  15. *Korzhev Yu.V., Isaev V.I., Zhiltsova A.A.* Problems of oil prospecting geochemistry and a general scheme of hydrocarbon fluids migration. *Izvestiya Tomskogo politehnicheskogo unstituta.* Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. 2011, 318 (1): 116–122. [In Russian].
  16. *Mil'kov A.V.* The role of methane-forming hydrocarbon degradation in the formation of giant Cenomanian deposits of dry gas in the north of Western Siberia. *Geologiya nefi i gaza.* Geology of Oil and Gas. 2010, 4: 55–62. [In Russian].
  17. *Kurchatova A.N., Mel'nikov V.P., Rogov V.V.* Gas-bearing ice crystallites in clayey deposits. *Doklady Earth Sciences.* Proc. of the Academy of Sciences. 2014, 459 (2): 1510–1513. [In Russian].

18. *Timurziev A.G.* Современное состояние гипотезы осадочно-миграционного происхождения нефти (вопросы миграции УВ) // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2009. № 12. С. 30–38.
19. *Gibson E.K., Wentworth S.J., McKay D.S.* Chemical weathering and diagenesis of a cold desert soil from Wright Valley, Antarctica: an analog of Martian weathering processes // Journ. of Geophys. Research. 1983. V. 88. A912–A928.
20. *Конищев В.Н., Рогов В.В.* Методы криолитологических исследований. М.: Изд-во МГУ, 1994. 131 с.
21. *Зигерт Х.Г.* Минералообразование в области вечной мерзлоты // Строение и тепловой режим мерзлых пород. Новосибирск: Наука, 1981. С. 14–21.
22. *Курчатова А.Н., Слагода Е.А., Обжиров А.И., Шакиров Р.Б., Рогов В.В.* Микростроение диатомовых илов гидратонасыщенных отложений Охотского моря // Арктика, Субарктика: мозаичность, контрастность, вариативность криосферы. Тр. междунар. конф. Тюмень: Эпоха, 2015. С. 190–194.
23. *Курчатова А.Н., Рогов В.В.* Аутигенные карбонаты в отложениях ледового комплекса Приморских равнин Восточной Арктики // Криосфера Земли. 2013. Т. XVII. № 3. С. 60–69.
24. *Hoehler T.M., Alperin M.J., Albert D.B., Martens C.S.* Field and laboratory studies of methane oxidation in an anoxic marine sediment: Evidence for a methanogen-sulfate reducer consortium // Global Biogeochem. Cycles. 1994. № 8. P. 451–463.
25. *Hinrichs K.-U., Hayes J.M., Sylva S.P., Brewer P.G., DeLong R.F.* Methane-consuming archaeobacteria in marine sediments // Nature. 1999. V. 398. P. 802–805.
26. *Reed D.W., Fujita Y., Delwiche M.E., Blackwelder D.B., Sheridan P.P., Uchida T., Colwell I.F.S.* Microbial communities from methane hydrate-bearing deep marine sediments in a Forearc Basin // Applied Environment Microbiology. 2002. V. 68. № 8. P. 3759–3770.
27. *Boetius A., Ravenschlag K., Schubert C.J., Rickert D., Widdel F., Gieseke A., Amann R., Jørgensen B.B., Witte U., Pfannkuche O.* A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane // Nature. 2000. V. 407. P. 623–626.
28. *Knittel K., Lösekann T., Boetius A., Kort R., Amann R.* Diversity and distribution of methanotrophic archaea at cold seeps // Applied Environment Microbiology. 2005. V. 71. № 1. P. 467–479.
29. *Sivan O., Adler M., Pearson A., Gelman F., Bar-Or I., John S.G., Eckert W.* Geochemical evidence for iron-mediated anaerobic oxidation of methane // Limnology. Oceanography. 2011. V. 56 № 4. P. 1536–1544.
18. *Timurziev A.G.* The current state of the hypothesis of the sedimentary-migratory origin of oil (issues of hydrocarbon migration). *Geologya, geofizika i razrabotka neftyanykh i gazovykh mestorozhdeniy.* Geology, geophysics and the development of oil and gas fields. 2009, 12: 30–38. [In Russian].
19. *Gibson E.K., Wentworth S.J., McKay D.S.* Chemical weathering and diagenesis of a cold desert soil from Wright Valley, Antarctica: an analog of Martian weathering processes. Journ. of Geophys. Research. 1983, 88: A912–A928.
20. *Konishchev V.N., Rogov V.V. Metody kriolitologicheskikh issledovaniy.* Methods of cryolithologic study. Moscow: Moscow State University, 1994: 131 p. [In Russian].
21. *Zigert H.G.* Mineralization in the Permafrost Region. *Stroenie i teplovoiy reghim merzlych porod.* Structure and Thermal Regime of Permafrost. Novosibirsk: Nauka, 1981: 14–21. [In Russian].
22. *Kurchatova A.N., Slagoda E.A., Obzhirov A.I., Shakirov R.B., Rogov V.V.* Microstructure of diatomaceous mud of hydrate-saturated deposits of the Okhotsk Sea. *Arktika, Subarktika: mozaichnost', kontrastnost', variativnost' kriosfery. Trudy mezhdunar. konferentsii. Arctic, Subarctic: mosaic, contrast, cryosphere variability.* Abstarcts of the Intern. Conf. Tyumen: Epokha, 2015: 190–194. [In Russian].
23. *Kurchatova A.N., Rogov V.V.* Authigenic carbonates in sediments of the Ice Complex of the Coastal Plains in the Eastern Arctic. *Kriosfera Zemli.* Cryosphere of the Earth. 2013, XVII (3): 60–69. [In Russian].
24. *Hoehler T.M., Alperin M.J., Albert D.B., Martens C.S.* Field and laboratory studies of methane oxidation in an anoxic marine sediment: Evidence for a methanogen-sulfate reducer consortium. *Global Biogeochem. Cycles.* 1994, 8: 451–463.
25. *Hinrichs K.-U., Hayes J.M., Sylva S.P., Brewer P.G., DeLong R.F.* Methane-consuming archaeobacteria in marine sediments. *Nature.* 1999, 398: 802–805.
26. *Reed D.W., Fujita Y., Delwiche M.E., Blackwelder D.B., Sheridan P.P., Uchida T., Colwell I.F.S.* Microbial communities from methane hydrate-bearing deep marine sediments in a Forearc Basin. *Applied Environment Microbiology.* 2002, 68 (8): 3759–3770.
27. *Boetius A., Ravenschlag K., Schubert C.J., Rickert D., Widdel F., Gieseke A., Amann R., Jørgensen B.B., Witte U., Pfannkuche O.* A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature.* 2000, 407: 623–626.
28. *Knittel K., Lösekann T., Boetius A., Kort R., Amann R.* Diversity and distribution of methanotrophic archaea at cold seeps. *Applied Environment Microbiology.* 2005, 71 (1): 467–479.
29. *Sivan O., Adler M., Pearson A., Gelman F., Bar-Or I., John S.G., Eckert W.* Geochemical evidence for iron-mediated anaerobic oxidation of methane. *Limnology. Oceanography.* 2011, 56 (4): 1536–1544.

30. Egger M., Rasigraf O., Sapart C.J., Jilbert T., Jetten M.S.M., Röckmann T., van der Veen C., Bândă N., Kartal B., Ettwig K.F., Slomp C.P. Iron-Mediated Anaerobic Oxidation of Methane in Brackish Coastal Sediments // *Environment. Science. Technology*. 2015. V. 49. № 1. P. 277–283.
31. Слободкин А.И. Термофильные железовосстанавливающие прокариоты: Автореф. дис. на соиск. уч. степ. д-ра биол. наук. М.: Ин-т микробиологии РАН, 2008. 48 с.
32. Sánchez-Román M., Fernández-Remolar D., Amils R., Sánchez-Navas A., Schmid T., Martin-Uriz P.S., Rodríguez N., McKenzie J.A., Vasconcelos C. Microbial mediated formation of Fe-carbonate minerals under extreme acidic conditions // *Scientific Reports*. 2014. № 4. P. 4767. doi: 10.1038/srep04767.
33. Engel A.S. Geomicrobiology of sulfuric acid speleogenesis: microbial diversity, nutrient cycling, and controls on cave formation // Master's Thesis. The University of Texas at Austin, USA. 2004. 375 p.
34. Eby G.N. Principles of Environmental Geochemistry. Thomson Brooks/Cole, Pacific Grove, CA. 2004. 514 p.
35. Гаррелс Р.М., Крайтс Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М: Мир, 1968. 368 с.
36. Imhoff J.F. The family Ectothiorhodospiraceae // *The Prokaryotes. A handbook on the biology of bacteria*. Eds.: M. Dworkin, S. Falkow, E. Rosenberg, K.-H. Schleifer, E. Stackebrandt. Springer, Verlag, New York, 2006. V. 6. P. 874–886.
37. Frankel R.B., Bazylinski D.A. Biologically induced mineralization by bacteria // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2003. V. 54. № 1. P. 95–114.
38. Weber K.A., Achenbach L.A., Coates J.D. Microorganisms pumping iron: anaerobic microbial iron oxidation and reduction // *Nature Reviews Microbiology*. 2006. V. 4. № 10. P. 752–764.
30. Egger M., Rasigraf O., Sapart C.J., Jilbert T., Jetten M.S.M., Röckmann T., van der Veen C., Bândă N., Kartal B., Ettwig K.F., Slomp C.P. Iron-Mediated Anaerobic Oxidation of Methane in Brackish Coastal Sediments. *Environment. Science. Technology*. 2015, 49 (1): 277–283.
31. Slobodkin A.I. Thermophilic iron-reducing prokaryotes. PhD Thesis. Moscow: Institute of Microbiology of the Russian Academy of Sciences, 2008: 48 p. [In Russian].
32. Sánchez-Román M., Fernández-Remolar D., Amils R., Sánchez-Navas A., Schmid T., Martin-Uriz P.S., Rodríguez N., McKenzie J.A., Vasconcelos C. Microbial mediated formation of Fe-carbonate minerals under extreme acidic conditions. *Scientific Reports*. 2014, 4: 4767. doi: 10.1038/srep04767.
33. Engel A.S. Geomicrobiology of sulfuric acid speleogenesis: microbial diversity, nutrient cycling, and controls on cave formation. Master's Thesis. The University of Texas at Austin, USA. 2004: 375 p.
34. Eby G.N. Principles of Environmental Geochemistry. Thomson Brooks/Cole, Pacific Grove, CA. 2004: 514 p.
35. Garrels R.M., Krayst Ch.L. *Rastvory, mineraly, ravnovesiya*. Solutions, minerals, equilibrium. Moscow: World, 1968: 368 p. [In Russian].
36. Imhoff J.F. The family Ectothiorhodospiraceae. In: *The Prokaryotes. A handbook on the biology of bacteria*. Eds.: M. Dworkin, S. Falkow, E. Rosenberg, K.-H. Schleifer, E. Stackebrandt. Springer, Verlag, New York, 2006, 6: 874–886.
37. Frankel R.B., Bazylinski D.A. Biologically Induced Mineralization by Bacteria. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2003, 54 (1): 95–114.
38. Weber K.A., Achenbach L.A., Coates J.D. Microorganisms pumping iron: anaerobic microbial iron oxidation and reduction. *Nature Reviews Microbiology*. 2006, 4 (10):752–764.