

На правах рукописи

ГЕРШЕЛИС ЕЛЕНА ВЛАДИМИРОВНА

**ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА
ДОННЫХ ОСАДКОВ В МОРЯХ ВОСТОЧНОЙ АРКТИКИ**

Специальность: 25.00.09 – Геохимия, геохимические методы поисков полезных
ископаемых

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Томск – 2018

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и федеральном государственном бюджетном учреждении науки Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук

Научный руководитель: доктор геолого-минералогических наук, профессор
Гончаров Иван Васильевич

Научный консультант: доктор географических наук, профессор, член-корреспондент РАН **Семилетов Игорь Петрович**

Официальные оппоненты: **Романкевич Евгений Александрович**, доктор геолого-минералогических наук, профессор, ФГБУН Институт океанологии им. П.П. Ширшова Российской академии наук, главный научный сотрудник лаборатории химии океана

Красноярова Наталья Алексеевна, кандидат геолого-минералогических наук, ФГБУН Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, заместитель директора по научной работе

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск)

Защита диссертации состоится «15» июня 2018 года в 10 часов 00 мин на заседании объединенного диссертационного совета Д 999.170.03 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», ФГБУН Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет» по адресу: Томск, пр. Ленина, 2 (строение 5), 20 корпус ТПУ, ауд. 504.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (г. Томск, ул. Белинского, 55) и на сайте <http://portal.tpu.ru:7777/council/2799/worklist>

Автореферат разослан «___» _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.г.-м.н.

Лепокурова Олеся Евгеньевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Шельф морей Восточной Арктики – уникальный природный комплекс, в последние десятилетия представляющий особый интерес для ученых при всестороннем изучении арктической климатической системы и ее беспрецедентного влияния на усиливающееся глобальное потепление. Самый широкий и мелководный шельф в Мировом океане, большая часть которого подстилается подводной мерзлотой, представляет собой не только уникальное хранилище огромного количества органического углерода в различных формах, но также является основным источником метана в атмосферу региона (Shakhova et al., 2010).

Постепенное разрушение арктической вечной мерзлоты провоцирует высвобождение значительных объемов органического углерода и вовлечение их в современный биогеохимический цикл, в результате чего вода арктических морей обогащается углекислым газом, а в атмосферу выделяется огромное количество метана (Semiletov et al., 2007; Vonk and Gustafsson, 2013, Shakhova et al., 2010 и др.). Потому в настоящее время особое значение имеет исследование природных механизмов функционирования арктической биогеохимической экосистемы на региональном уровне с применением различных методов и аналитических подходов. Органическое вещество современных донных осадков, аккумулирующее гетерогенные сигналы различных процессов транспорта и трансформации углерода, является индикатором уникальных региональных особенностей седиментогенеза и диагенеза осадков. Использование наборов высокоточных молекулярных и изотопных инструментов позволяет получить важную информацию о вкладе аллохтонной и автохтонной компоненты в состав органического вещества, уточнить особенности его распределения, в том числе в зонах документированной активной разгрузки восходящих газовых флюидов, и, таким образом, внести вклад в понимание отдельных элементов современного арктического цикла углерода.

Целесообразность таких исследований обусловлена и прикладным значением. Успешный опыт применения морских геохимических поисковых технологий зарубежными компаниями (Мексиканский залив, Южно-Китайское море, Охотское море и др.) в настоящее время обуславливает повышенный интерес и отечественных недропользователей к расширению программы геохимических исследований в полярных широтах, а именно морях Восточной Арктики как наименее изученном, но высокоперспективном арктическом регионе. Очевидно, что получение новых данных о геохимических особенностях органического вещества донных осадков, идентификации возможных источников углеводородов в поверхностном слое и изучение процессов, ответственных за формирование общей геохимической картины региона, являются необходимыми этапами исследований арктической экосистемы с позиции нефтегазопромышленной геохимии.

Цель работы: изучение геохимических особенностей органической компоненты современных донных осадков в морях Восточной Арктики.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

(1) изучить особенности литологической структуры донных осадков в море Лаптевых и Восточно-Сибирском море и выявить взаимосвязь с содержанием в них

органического углерода; (2) исследовать изотопный состав органического углерода донных осадков моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря; (3) исследовать молекулярный и изотопный состав органической компоненты донных осадков в зонах документированной разгрузки газового флюида и определить основные факторы, контролирующие ее состав; (4) исследовать изотопный состав углерода и водорода метана, выделенного из донных осадков; (5) определить информативные геохимические особенности органического вещества донных осадков для установления генезиса флюида.

Фактический материал и методы исследования. Фактическим материалом для исследования послужили 120 образцов донных осадков, отобранных на шельфе морей Восточной Арктики во время совместных научно-исследовательских экспедиций, организованных и выполненных Международной научно-образовательной лабораторией углерода арктических морей ТПУ и Лабораторией арктических исследований ТОИ ДВО РАН.

Отбор донных осадков проводился дночерпателем Van Veen, (поверхностный слой), а также корером «GEMAX» и установкой разведочного бурения «УРБ-4Т» (керны).

В пробах донных осадков анализировались:

- молекулярный состав экстрактов. Анализы выполнялись методом хромато-масс-спектрометрии на приборе SCION 436 GC TQ, "Bruker");

- содержание органического и минерального углерода, а также количество летучих соединений («Rock-Eval 6 Turbo», VINCI Technologies);

- изотопный состав органического углерода ($\delta^{13}\text{C}$) на изотопном масс-спектрометре «Delta V Advantage», «Thermo Fisher Scientific»;

- компонентный состав газовых флюидов и изотопный состав углерода и водорода метана. Газохроматографический анализ выполнялся на хроматографе Кристалл 5000, оборудованном модулем ПИД-ДТП. Определение изотопных составов углерода и водорода проводили методом GC-C-IRMS на изотопном масс-спектрометре DELTA V ADVANTAGE (Thermo Fisher Scientific, США), к которому через интерфейсный блок ConFlo IV присоединялся газовый хроматограф TRACE GC ULTRA, оборудованный блоком GC Isolink;

- гранулометрический состав частиц с помощью лазерного дифракционного анализатора «Mastersizer 3000» в геологической лаборатории Стокгольмского университета, а также с использованием лазерного дифракционного анализатора «Analysette 22 Fritsch» в лаборатории арктических исследований ТОИ ДВО РАН;

- удельная площадь поверхности с помощью автоматического анализатора удельной поверхности и пористости Gemini VII с применением стандартного метода БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера).

Анализы выполнялись в международной научно-образовательной лаборатории изучения углерода арктических морей ТПУ, в лаборатории геохимии и пластовых нефтей ОАО «ТомскНИПИнефть», в лаборатории арктических исследований ТОИ ДВО РАН, а также в лабораториях департамента наук об окружающей среде и аналитической химии Стокгольмского университета.

Основные защищаемые положения.

1. На основании набора молекулярных и изотопных параметров установлена полигенетичность органической компоненты донных осадков лаптевоморского полигона с преобладанием терригенного вклада, обусловленного региональной морфологией. Повышение относительной концентрации гопаноидов непосредственно в точках газопроявлений свидетельствует о возможном локальном развитии колоний метанотрофов. Идентифицированные в экстрактах соединения, нетипичные для современных донных осадков, могут быть использованы в качестве маркеров нафтидогенных углеводородов.
2. Состав насыщенных углеводородов в разрезе современных осадков в районе Быковского полуострова (Ивашкина лагуна) указывает на доминирование вклада высшей наземной растительности при накоплении органического вещества.
3. Изотопный состав углерода и водорода метана, извлеченного из донных осадков в северной части моря Лаптевых, указывает на преимущественно микробиальную природу флюида. Предположительно, основным источником биогенного метана в данном районе могут считаться дестабилизированные газгидратные залежи. Тем не менее, широкий разброс значений $\delta^{13}\text{C}$ (от -65 до -103 ‰) и δD (от -200 до 350 ‰) указывает на возможность смешения флюидов с различным генезисом.

Научная новизна. Установлена взаимосвязь литологических характеристик и содержания органического углерода на обширной территории Восточно-Сибирского шельфа с применением дополнительного параметра – удельной площади поверхности зерен осадка, как одного из ключевых факторов, контролирующих его сорбционную способность.

В современных донных осадках детально исследованы особенности состава органической компоненты для представительного лаптевоморского полигона – района документированной разгрузки газовых флюидов. На основании комплексного анализа массива геохимических данных выявлены основные источники органического вещества в исследуемом районе, а также установлены некоторые признаки возможной миграции углеводородов из нижележащих глубинных толщ в районе активной газовой разгрузки. Проведённый изотопный анализ углерода и водорода метана, извлечённого из донных осадков северного полигона моря Лаптевых, указал на преимущественно микробиальную природу газа.

Теоретическая и практическая значимость работы. Установленные автором геохимические особенности донных осадков в морях Восточной Арктики, в том числе определение молекулярного и изотопного состава углеводородных соединений (в особенности, на полигонах моря Лаптевых), уточняют региональные закономерности седиментации и распределения органического вещества, вносят вклад в установление источников органического вещества в зонах разгрузки газовых флюидов и на сопредельных территориях. Результаты исследования также представляют практический интерес для решения прикладных задач нефтегазопромышленной геохимии на шельфе Восточной Арктики.

Апробация работы. По теме диссертации опубликовано 15 работ, в том числе 2 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК, и 3 статьи в журналах первого квартиля, индексируемых базами данных Scopus и Web of Science.

Результаты исследований были представлены на российских и международных конференциях и форумах: AGU Fall Meeting (США, г. Сан-Франциско, 2015), XIX, XX, XXI Международных научных симпозиумах студентов, аспирантов и молодых ученых имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2015-2017 гг.), Международной научной конференции «Наука будущего» (Казань, 2016), Первом международном конгрессе Университете Арктики (Санкт-Петербург, 2016), X Международной научной конференции «Геология в развивающемся мире (Пермь, 2017), Международном форуме, посвященном изучению биогеохимических последствий деградации вечной мерзлоты в Северном Ледовитом океане (Томск, 2016), IX, X Всероссийских научных молодежных конференциях с международным участием с элементами научной школы имени профессора М.К. Коровина «Творчество юных – шаг в успешное будущее» (Томск, 2016-2017). Также результаты исследований докладывались на научных семинарах кафедры геологии и разведки полезных ископаемых и межкафедральных семинарах ТПУ и лаборатории арктических исследований ТОИ ДВО РАН.

В период подготовки диссертации автор принимала участие в выполнении работ по мегагранту Правительства Российской Федерации (грант №14 Z50.31.0012) и гранту Российского научного фонда (грант №15-17-20032). Исследования автора также поддержаны грантом РФФИ (грант № 18-35-00572 мол_а).

Личный вклад автора. При участии автора были получены и обработаны результаты гранулометрического, хромато-масс-спектрометрического, пиролитического, изотопного анализов органического вещества донных осадков, а также анализа удельной площади поверхности зерен, как одного из факторов, определяющих их сорбционную способность.

В период 2014-18 гг. автор принимала участие в научно-исследовательской экспедиции, а также прошла несколько стажировок в лаборатории геохимии и пластовых нефтей ОАО «ТомскНИПИнефть» и в лабораториях департамента наук об окружающей среде и аналитической химии Стокгольмского университета, где была получена значительная часть представленных в работе результатов. Обработка полученных и ранее опубликованных данных, их сопоставление и интерпретация, а также формулировка защищаемых положений и выводов выполнены лично автором.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 143 страницах машинописного текста, состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 230 источников, содержит 36 рисунков и 9 таблиц.

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи, приведены основные результаты, представлена научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также обозначены апробация работы и личный вклад автора. В **первой главе** диссертации приведен краткий обзор истории исследования донных осадков в арктических морях. Во **второй главе** представлена общая характеристика органического вещества донных осадков арктических морей.

Третья глава посвящена краткому обзору района исследований. **Четвертая глава** содержит информацию о фактическом материале исследования, точках отбора проб, методиках пробоотбора, пробоподготовки и лабораторного анализа материала. Ключевая **пятая глава** посвящена результатам исследования органического вещества донных осадков. В **заключении** приводятся основные выводы по диссертационной работе.

Благодарности. Автор искренне благодарит своего научного руководителя д.г.-м.н., профессора Гончарова Ивана Васильевича за всестороннюю помощь и поддержку при написании диссертации. Глубокую признательность автор выражает д.г.-м.н., профессору Мазурову Алексею Карповичу за неоценимую поддержку и заботу на всех этапах подготовки работы. Автор искренне благодарен научному сотруднику МНОЛ ИУАМ к.х.н. Гринько А.А. и заведующему сектором изотопной масс-спектрометрии ОАО «ТомскНИПИнефть» к.х.н. Векличу М.А за обучение методам аналитической работы и интерпретации результатов. Автор также глубоко признателен ведущему научному сотруднику МНОЛ ИУАМ д.г.-м.н. Шаховой Н.Е. Благодарность за поддержку автор выражает также сотрудникам кафедры ГРПИ д.г.-м.н. Ворошилову В.Г., к.г.-м.н. Перевертайло Т.Г., к.г.-м.н. Недоливко Н.М., Рубану А.С.; сотрудникам лаборатории арктических исследований ТОИ ДВО РАН, а именно д.г.-м.н. Дудареву О.В., к.г.н. Пугач С.П., к.г.н. Пипко И.И., Щербаковой К.П. Особую благодарность автор выражает своему научному консультанту, руководителю международной лаборатории изучения углерода арктических морей ТПУ д.г.н., профессору, члену-корреспонденту РАН Семилетову Игорю Петровичу за ключевую роль в развитии арктических исследований в ТПУ и всестороннюю личную поддержку автора.

ОБОСНОВАНИЕ ЗАЩИЩАЕМЫХ ПОЛОЖЕНИЙ

Зональность геохимических особенностей донных осадков на шельфе морей Восточной Арктики контролируется совокупностью факторов, среди которых ключевую роль играют географическое положение региона и его особый седиментационный режим (рис.1).

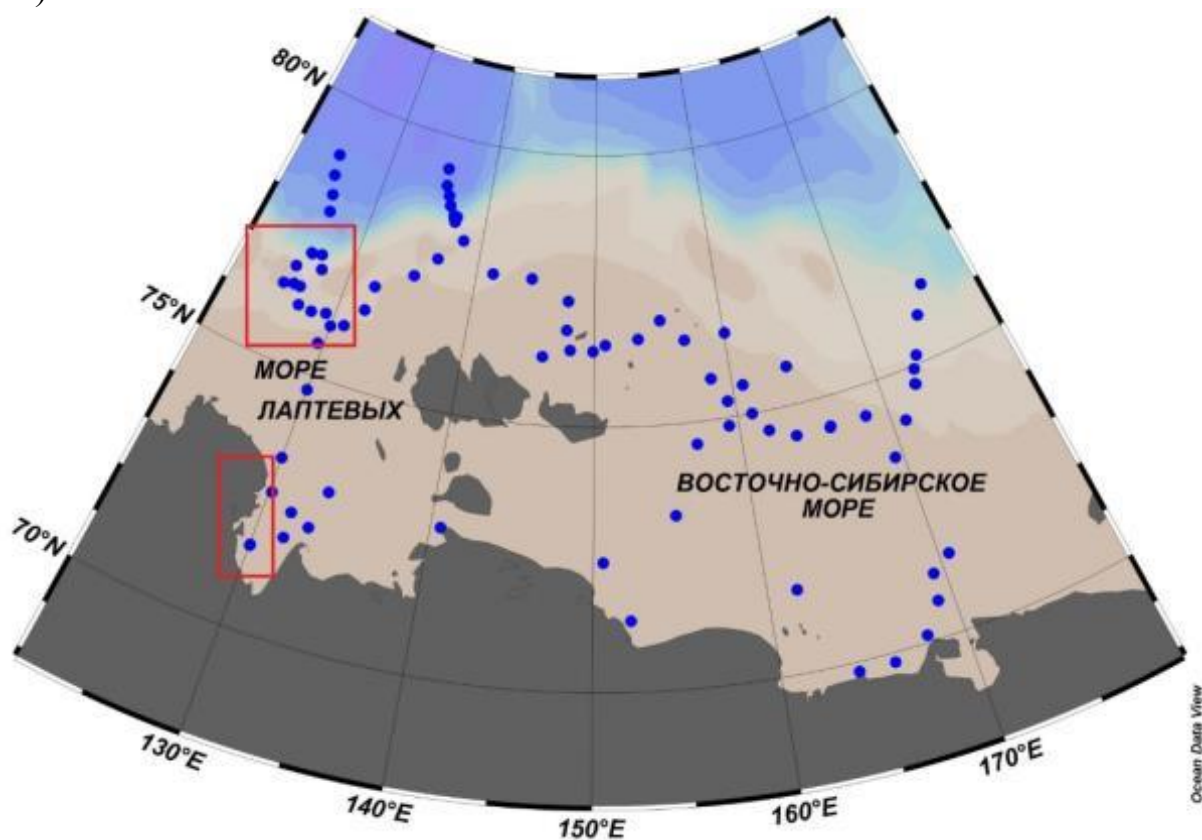
Для информации о происходящих в настоящее время седиментационных процессах в изучаемом районе, а также для установления взаимосвязи литологических характеристик донных осадков и содержания органического углерода, были определены их гранулометрический состав, удельная площадь поверхности зерен (как один из ключевых факторов, определяющих сорбционную способность осадков), и уточнены средние содержания и изотопный состав органического углерода на обширной части Восточно-Сибирского шельфа.

На основе полученных данных были сделаны следующие выводы:

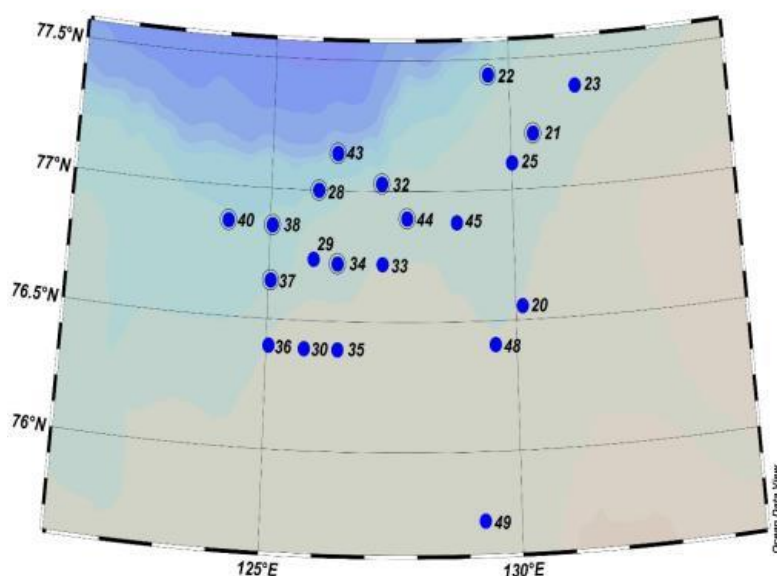
- Сохранение выдержанности дисперсной структуры донных осадков на внутренней и внешней частях шельфа моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря практически повсеместно свидетельствует об устойчивой «подледной» обстановке осадконакопления (рис. 2);
- Отчётливо выделяются аazonальные песчаные области к северу от Новосибирских островов и в северной части моря Лаптевых ($D_{50} > 60$ мкм).

Примечательно, что последняя пространственно совпадает с районом активной разгрузки газовых флюидов, задокументированной у Шаховой и др. (Shakhova et al., 2015);

а)



б)



в)

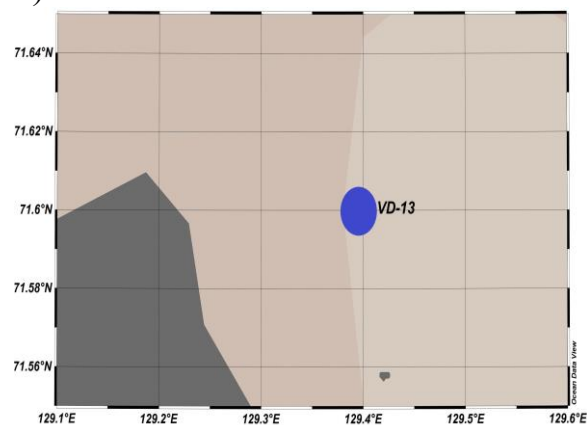


Рисунок 1 – а) Район исследований и расположение океанографических станций; б) Лаптевоморский полигон (на выделенных станциях была отмечена наиболее интенсивная разгрузка газовых флюидов); в) станция отбора керна VD-13

- К формированию донных осадков неоднородного гранулометрического состава, предположительно, привело совокупное действие нескольких факторов: в их числе может быть и интенсивный вынос дисперсного материала газовыми потоками, и процессы современной и палеозакзарации, и эрозия ледового комплекса близлежащих побережий;

D_{50} , мкм

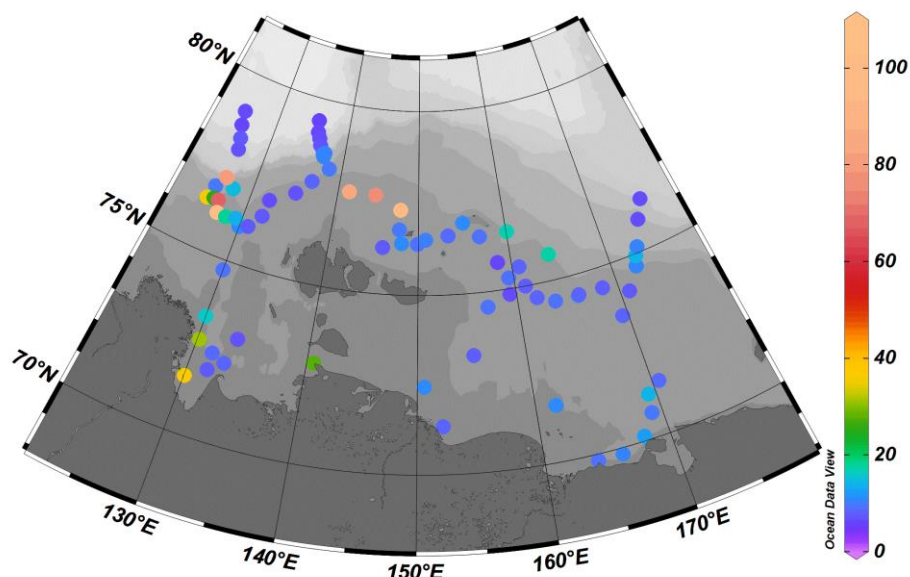


Рисунок 2 – Распределение донных осадков по медианному размеру зерен, мкм

- Увеличение концентрации $C_{орг}$ до $2,2 \text{ мг}C_{орг} \text{ на м}^2$ площади поверхности осадка, наблюдаемое в районе авандельты реки Лена, является результатом интенсивного поступления наземного органического вещества в результате береговой эрозии и экспорта речного стока, а также седиментации в условиях пониженного содержания кислорода в придонных водах (рис. 3);

$C_{орг}/\text{г}, \text{ мг}C_{орг}/\text{м}^2$

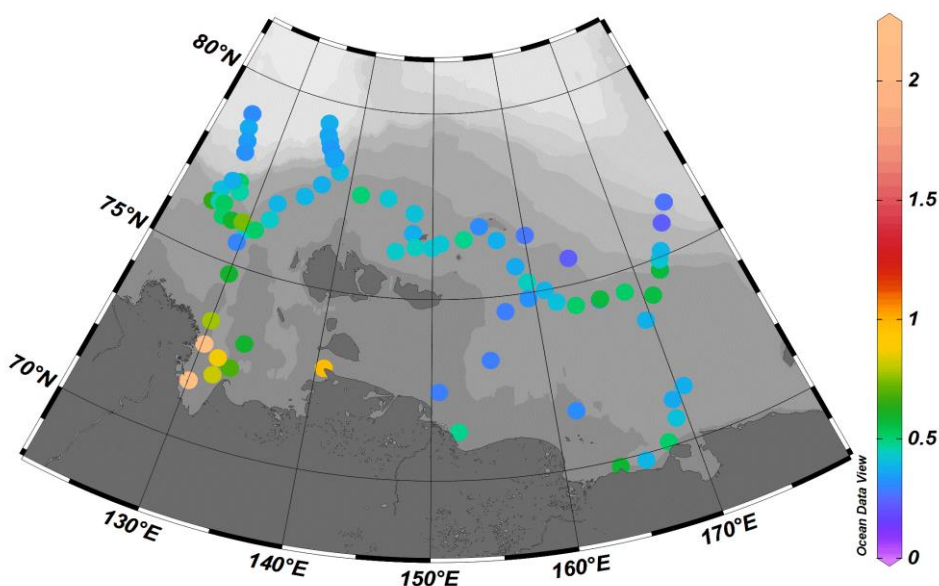


Рисунок 3 – Распределение величины загрузки органическим углеродом донных осадков, $\text{мг}C_{орг}/\text{м}^2$

- Сравнение данных по изотопному составу углерода ($\delta^{13}\text{C}$, ‰) и параметру $\text{C}_{\text{орг}}/\text{S}_{\text{уд}}$ позволяет отметить тенденцию относительно равномерного замещения терригенного органического углерода морским веществом с увеличением расстояния от берега. В восточной части региона, на внешнем шельфе Восточно-Сибирского моря, наблюдается заметно более интенсивное «утяжеление» изотопного состава углерода, что может объясняться прямым влиянием тихоокеанских вод (Semiletov et al., 2005; Anderson et al., 2011).

Учитывая вышеизложенное, для дальнейших детальных геохимических исследований были выбраны два представительных полигона: северная часть моря Лаптевых и район, прилежащий к авандельте реки Лена.

Первое защищаемое положение

На основании набора молекулярных и изотопных параметров установлена полигенетичность органической компоненты донных осадков лаптевоморского полигона с преобладанием терригенного вклада, обусловленного региональной морфологией. Повышение относительной концентрации гопаноидов непосредственно в точках газопроявлений свидетельствует о возможном локальном развитии колоний метанотрофов. Идентифицированные в экстрактах соединения, нетипичные для современных донных осадков, могут быть использованы в качестве маркеров нафтидогенных углеводородов.

(Обоснование положения приводится в 5-й главе диссертации)

В пределах лаптевоморского полигона ранее были документированы интенсивные выбросы пузырькового метана, которые контролируются состоянием подводной мерзлоты (Shakhova et al., 2015, 2017). В настоящее время вопрос генезиса восходящих газовых потоков остается дискуссионным.

Детальные органо-геохимические исследования молекулярного и изотопного состава позволяют определить источники и предполагаемые пути поступления и трансформации УВ, идентифицированных в донных осадках, что дает возможность использовать их в том числе в качестве маркеров миграционной природы восходящих флюидов.

Отметим, что среднее содержание общего органического углерода $\text{C}_{\text{орг}}$ в исследуемом районе составило 0,68%, при этом максимальные значения ($>1\%$) приурочены к восточной части полигона, что может объясняться влиянием сноса термоабразионного материала с близлежащих Новосибирских островов и экспортом терригенных осадков стоком реки Лена (рис.3). Северо-западная часть полигона, преимущественно приуроченная к континентальному склону, характеризуется уменьшением содержания $\text{C}_{\text{орг}}$ (до 0,35%).

Подобный характер распределения указывает на различие условий поставки и сохранения органического вещества в донных осадках. В целом, невысокое содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ на всей территории полигона отражает низкую биопродуктивность моря Лаптевых, в особенности вне зоны прямого влияния речных вод, где первичная продуктивность снижается вплоть до $7 \text{ мгС/м}^3 \cdot \text{сут}$ (Романкевич и Ветров, 2001).

Изотопный состав изучаемых донных осадков варьируется в пределах от -25,5 до -23,0‰ без явных пространственных закономерностей его распределения (рис.4). Такой диапазон величин предполагает интерпретацию генезиса C_{org} с позиций смешения как терригенных, так и морских источников (Галимов и др., 1981; Semiletov et al., 2012; Vonk et al., 2012 и др.). Наиболее изотопно тяжелые значения $\delta^{13}C$ были зафиксированы в юго-западной части полигона. Органический углерод в северной части и на южной станции более других обеднен изотопом $\delta^{13}C$ (диапазон значений от -24,9 до -25,5 ‰). Последнее объясняется влиянием материкового стока и продуктов разрушения ледового комплекса, в результате смешения с которыми изотопно тяжелый сигнал C_{org} подавляется.

Результаты пиролитического исследования образцов указывают на доминирование вклада терригенной материала в состав ОВ осадков. Лишь отдельные образцы характеризуются незначительно повышенными значениями водородного индекса HI (>100), что указывает на присутствие морской компоненты в составе ОВ. Соотнесение параметров Tmax и HI также выявило бесспорное преобладание окислительных (континентальных) условий осадконакопления ОВ.

В пробах была проанализирована взаимосвязь содержания C_{org} с долей пелитовой фракции в осадках. На рисунке 4 видно, что для всей серии образцов наблюдается лишь минимальная положительная корреляция ($R^2=0,131$). Тем не менее, отчетливо выделяется группа образцов, отобранных с «активных» станций – зон, где была отмечена наиболее интенсивная разгрузка газовых флюидов. Для данной группы характерна линейная зависимость между содержанием органического углерода и пелитовой фракцией ($R^2=0,772$). Данные закономерности могут свидетельствовать о доминировании единого механизма сорбции C_{org} на поверхности частиц в активных «газовых» зонах, в то время как для «фоновых» станций характерна неустойчивая аккумуляция и сложная литодинамика среды осадконакопления.

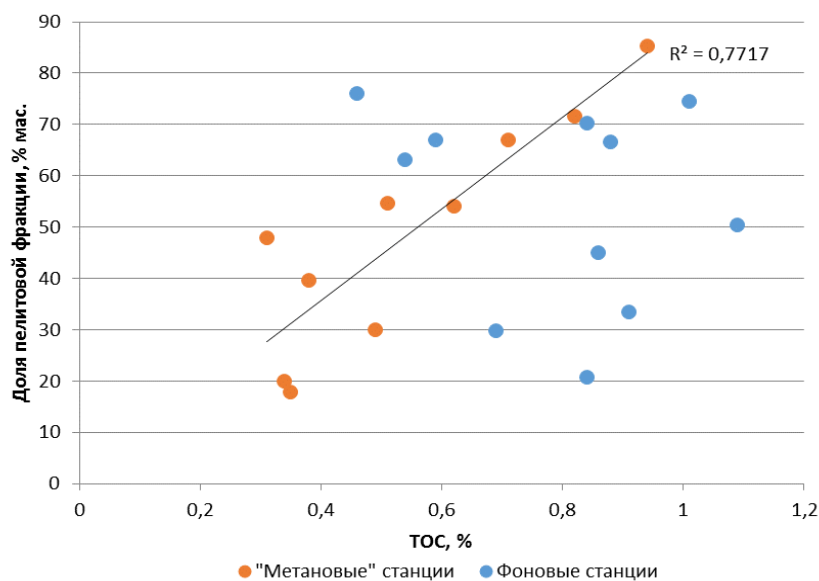


Рисунок 4 – Зависимость содержания органического углерода от доли пелитовой фракции в донных осадках лаптевоморского полигона

Соотношения групп молекулярных маркеров органического вещества позволяет определить тип биопродукента и условия его фоссилизации (Петров, 1984; Tissot, Welte, 1984). С целью выявления миграционной составляющей наиболее информативной можно считать УВ фракцию C_{10} - C_{14} , как характеризующуюся наименьшим вкладом УВ современного генезиса в случае ее наличия в поверхностных донных осадках. Тем не менее, такие алкильные радикалы могут присутствовать и в липидных оболочках бактерий, что затрудняет однозначную интерпретацию приведенных маркеров и их соотношений.

Практически для всех исследованных образцов характерно ярко выраженное присутствие высокомолекулярных *n*-алканов, содержащих нечетное число атомов углерода в молекуле, являющихся общепризнанными маркерами высшей наземной растительности (рис.5). Для ряда образцов отмечается бимодальное распределение с содержанием как терригенного и смешанного микробно-терригенного материала (фракция C_{21} - C_{33}), так и гидробионтного (C_{15} - C_{19}). В некоторых образцах (№25, №28, №32) фиксируется аномальное по сравнению с большинством распределение *n*-алканов с очевидным преобладанием низкомолекулярных гомологов и резкое уменьшение значения коэффициента ОЕР (≤ 1). Такие особенности указывают на активное поступление в осадки низкомолекулярных углеводородов (УВ), что, в свою очередь, может быть вызвано резким увеличением биопродуктивности района. Однако это не объясняет отмеченной контрастности распределений между соседними станциями (например, №32 и №44, №20 и №48), где распределение насыщенных УВ носит диаметрально противоположный характер (преобладание высокомолекулярных гомологов). Такие противоречия позволяют предположить точечный вклад нафтидогенных УВ, обеспечивающийся газовыводящими потоками, зафиксированными в исследуемом регионе.

Индекс нечетности CPI практически во всех образцах имеет высокие значения ($>>2$), что указывает на слабую диагенетическую преобразованность и, соответственно, маркирует постоянное поступление в осадки свежего органического материала неморского происхождения. Пониженное значение CPI отмечается только для одной станции (№44, $CPI=1,91$), находящейся непосредственно в зоне документированного газового выхода. Параметры Pr/C_{17} , Ph/C_{18} подтверждают невысокую степень диагенетической трансформации, а повышенные значения Pr/Ph – преимущественно окислительную обстановку осадконакопления, то есть значительный вклад наземного органического вещества.

Маркерами терригенного притока также выступили идентифицированные во всех образцах ситостеролы (m/z 213) и холестерол (m/z 213) и небольшие количества стигмастерола (m/z 213), происходящие от высшей наземной растительности (Tissot, Welte, 1984; van Dongen et al., 2008).

В составе осадков были идентифицированы полиароматические углеводороды (ПАУ), среди которых доминируют фенантрен (m/z 178) и его алкилгомологи (m/z 192), пирен (m/z 202), бифенил (m/z 154; ст. №20-28, 30-32). Многочисленные исследования (Yunker et al., 1995, 2002; Kennish, 1997; Petrova, 2003) выявили возможность пирогенного, биогенного и нафтидогенного вклада в формирование состава ПАУ современных донных осадков.

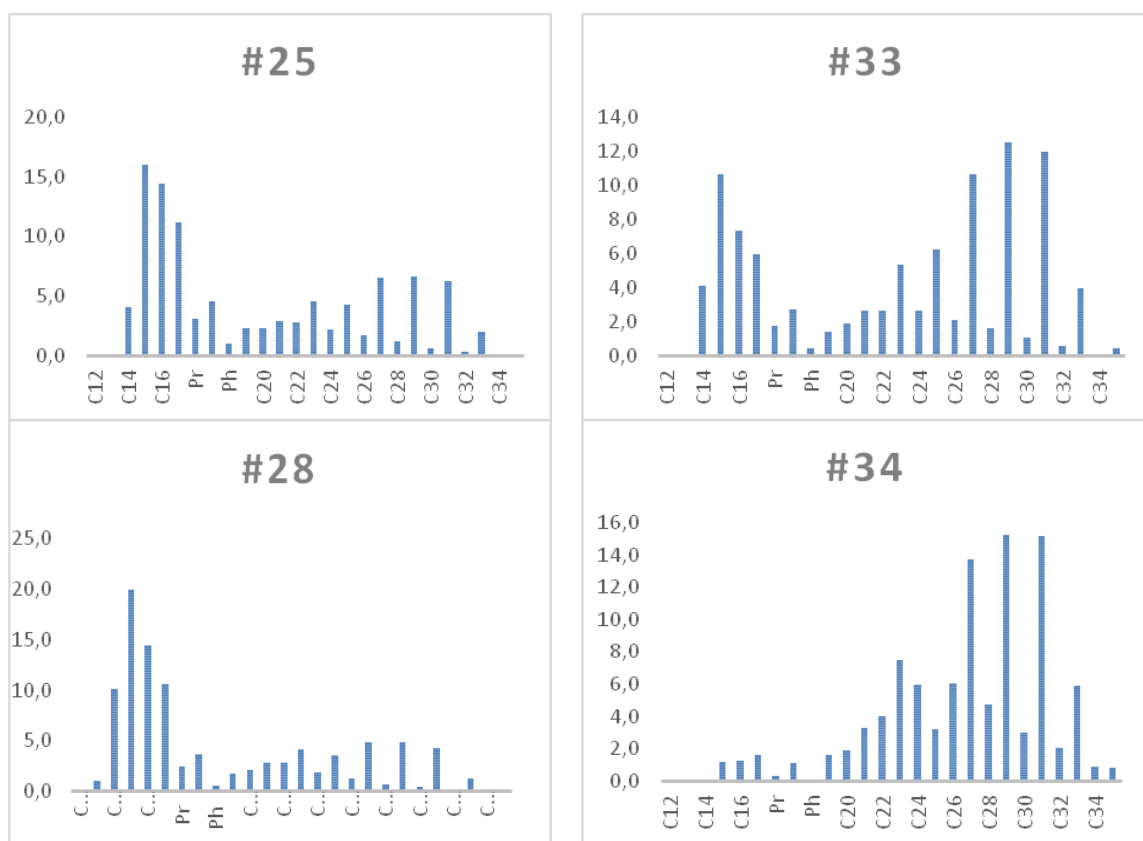


Рисунок 5 – Типичные молекулярно-массовые распределения н-алканов для изучаемых осадков

Установлено, что в качестве генетических прекурсоров фенантрена и его алкилгомологов могут выступать циклические дитерпеноидные кислоты (пимаровая, абиетиновая), которые содержатся в липидах высших растений и в процессе диагенеза подвергаются последующим декарбоксилированию и ароматизации (Wakeham, 1980; Schaeffer, 1995; Петрова, 2000). В целом, присутствие указанных соединений характерно для ожидаемого геохимического фона ПАУ донных осадков прибрежно-шельфовых и переходных областей (Петрова, 2000).

Дискуссионным является наличие в осадках бифенила, типично нефтяного продукта. Корреляции содержания бифенила относительно других ПАУ прослеживаются значительно слабее, что дополняет гипотезу о нефтидогенном вкладе - миграционном генезисе обнаруженных УВ (рис. 6). Можно предположить, что часть бифенила могла образоваться в результате окислительной деструкции алкилированных ароматических соединений вместе с фенантrenom, но данный механизм не объясняет отсутствие соединения более чем в половине образцов (Sun, Puttmann, 2001). Станции, где отмечено присутствие бифенила, характеризуются также распределением н-алканов со значительным вкладом низкомолекулярных гомологов, что вкпе может рассматриваться как признак частично миграционной природы УВ.

Пирен (m/z 202) относят, как правило, к продуктам высокотемпературного приолиза нафтидов. Учитывая корреляцию относительных содержаний фенантрена и пирена, можно предположить единый источник происхождения. Так, нельзя исключать вклад продуктов термоабразии берегов или размыва обнажений

нефтеносных пород Восточной Сибири, вышедших на дневную поверхность. Любопытно отметить, что для группы образцов №№34-49 относительное содержание ПАУ заметно ниже, чем для №№20-33. Учитывая расположение океанографических станций, такая тенденция не может объясняться исключительно районированием полигона. Так же, как и для соотношения фенантрена и его алкилированных гомологов, можно предположить различие литолого-геохимических свойств вмещающих осадков.

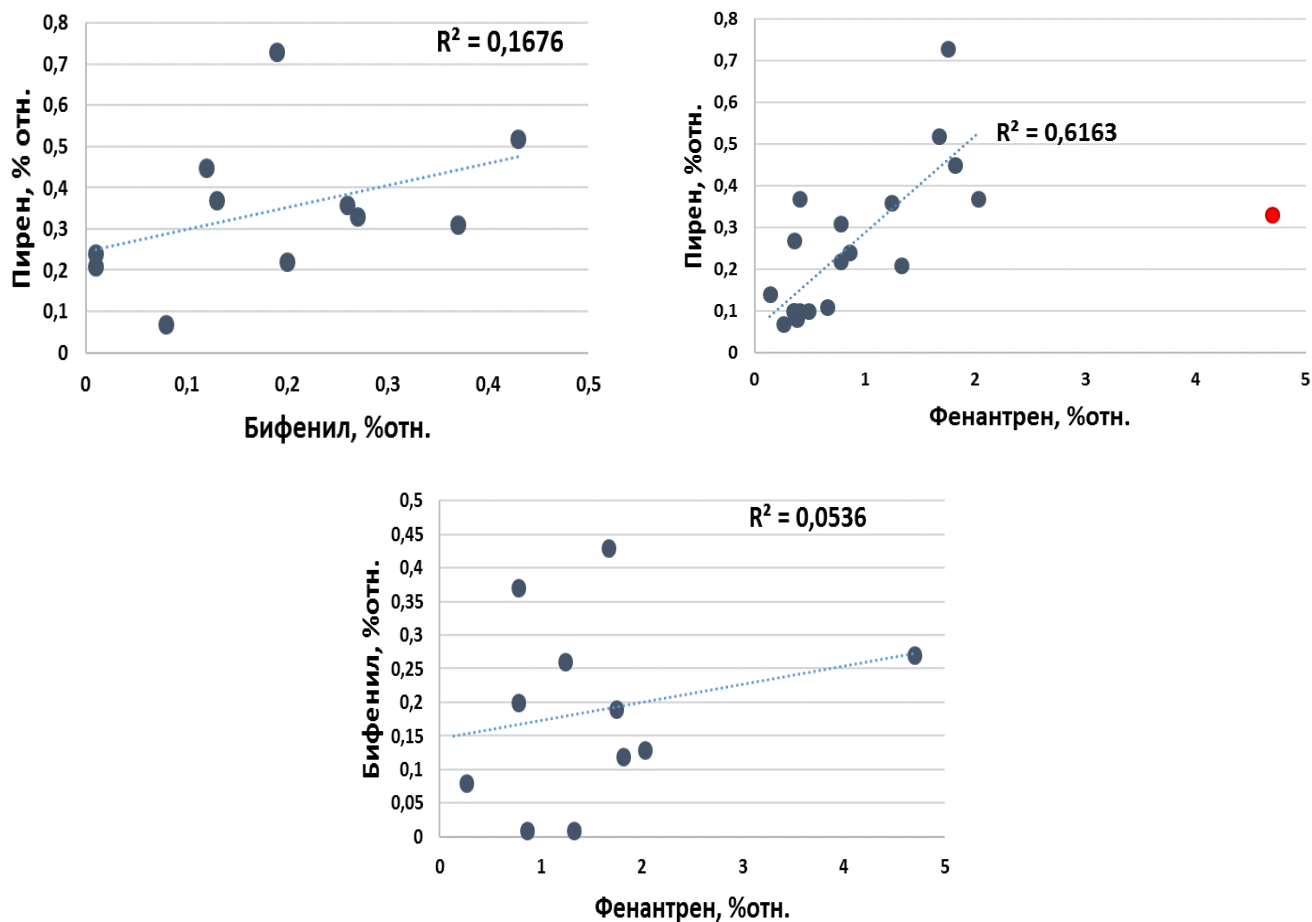


Рисунок 6 – Взаимосвязь содержания а) фенантрена и пирена, б) бифенила и пирена, в) бифенила и фенантрена в осадках

В составе исследуемых осадков были обнаружены гопаноиды (рис.7). В процессе диагенеза эти соединения образуются из своих основных структурных предшественников – таких как C35-бактериогопантетрол и диплоптерол, которые содержатся, в частности, в липидах бактерий-метанотрофов (Rohmer et al., 1980; Simoneit, 2004; Volkman et al., 2015).

Относительные концентрации гопаноидов коррелируют с содержанием пелитовой фракции в осадках в точках активных газывыводящих потоков; на станциях вне таких зон выраженных корреляций с фракционным составом не наблюдается. Данное наблюдение позволяет предположить возможность развития колоний метанотрофов в «сиповых» областях шельфа моря Лаптевых, что косвенно подтверждается находкой в районе исследований карбонатных конкреций -

предположительно, продуктов аутигенного карбонатообразования (Дударев и др., 2016).

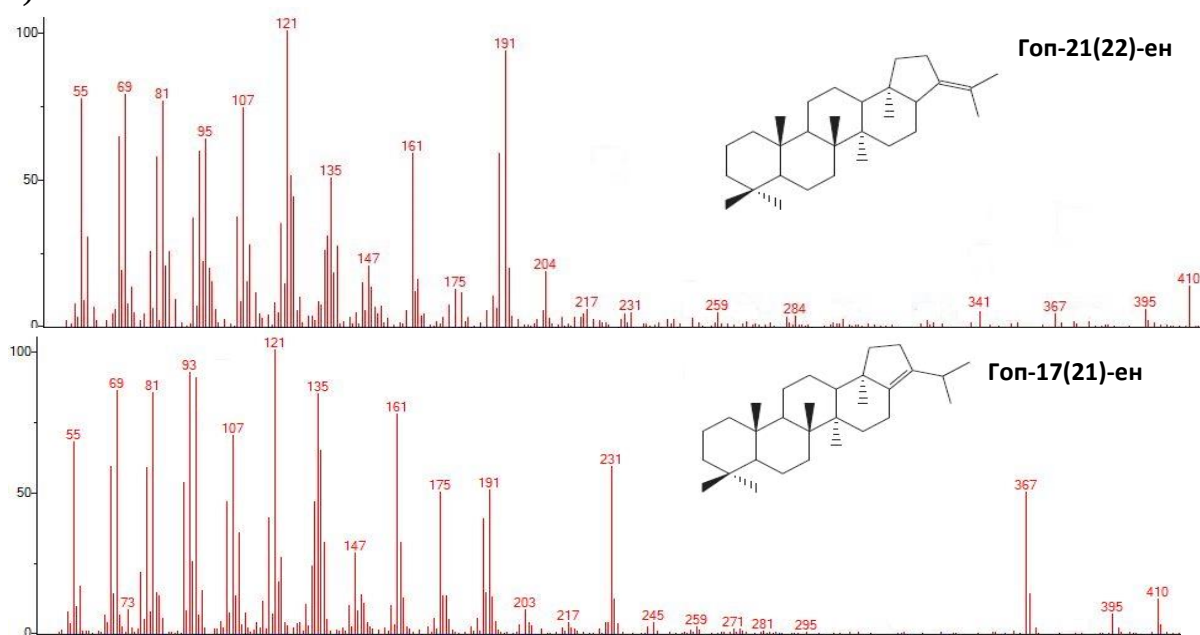


Рисунок 7 – Масс-спектры некоторых идентифицированных гопаноидов в осадках моря Лаптевых

Выводы

Установлена полигенетичность органической компоненты донных осадков с преобладанием материала терригенного происхождения, что обусловлено региональной морфологией, а именно вкладом речного стока и экспортом эрозионного органического углерода с близлежащих островов.

Полиароматические углеводороды – фенантрен и его алкилзамещенные гомологи, пирен – имеют единый, предположительно терригенный источник образования. Тем не менее, обнаружение бифенила в ряде образцов вкупе с преобладанием в их составе низкомолекулярных *n*-алканов, позволяет предположить миграцию нефтяных УВ по газовыводящим каналам.

Обнаруженные в составе осадков тритерпеноиды, являющиеся составными звеньями цепочки диагенетического преобразования органического вещества бактериального происхождения в районах выброса метана, свидетельствуют о деятельности колоний метанотрофов

Второе защищаемое положение

Состав насыщенных углеводородов в разрезе современных осадков в районе Быковского полуострова (Ивашкина лагуна) указывает на доминирование вклада высшей наземной растительности при накоплении органического вещества.

(Обоснование положения приводится в 5-й главе диссертации)

Результаты пиролитического исследования образцов керна VD-13 современных осадков приведены в Таблице 1. Наибольшее содержание C_{org} приходится на интервал 1,59-2,4 м от поверхности, сложенной преимущественно

пелитовыми осадками. По мере углубления концентрация $C_{орг}$ неравномерно уменьшается, резкий скачок наблюдается на глубине 5,58-6,94 м.

Величина водородного индекса отражает долю алифатической составляющей в составе органического вещества. Увеличение индекса указывает на более восстановительные условия осадконакопления, при этом к наиболее окисленным осадкам следует отнести нижние интервалы, которые вкуче с низким содержанием органического вещества, могут свидетельствовать об активном взаимодействии осадков с насыщенными кислородом водами.

По усредненным оценкам, 1000-1200 см осадка соответствуют приблизительно 6-7 тыс. лет осадконакопления (Stein and Fahl, 2004; Vonk et al., 2012). К этому времени береговая линия уже была близка к современному положению, достигнув 10 м изобаты (Григорьев и др., 1984; Дударев, 2016), а скорости термоабразии были максимальными, что может объяснить некоторое увеличение содержания $C_{орг}$ в интервале 10,23-12,28 м.

Таблица 1 – Результаты пиролитического исследования образцов

Глубина отбора, см	S1	S2	Tmax	HI	OI	TOC, % мас.	CPI
36	0,20	2,17	423	108	167	2,00	4,65
159	0,21	2,52	424	108	175	2,33	5,99
240	0,22	3,43	429	154	160	2,23	4,18
390	0,12	2,78	424	150	193	1,85	4,41
558	0,06	1,33	421	100	302	1,33	3,84
694	0,00	0,04	-	10	349	0,41	-
827	0,00	0,15	-	28	283	0,54	-
940	0,00	0,06	-	20	450	0,30	-
1023	0,00	0,11	-	16	639	0,67	-
1126	0,00	0,06	-	11	156	0,55	-
1228	0,04	0,57	330	57	151	0,98	-
1290	0,00	0,00	-	0	433	0,09	-
1405	0,00	0,09	-	24	145	0,38	-
1524	0,00	0,00	-	0	353	0,15	-
1624	0,00	0,00	-	0	325	0,08	-
1710	0,00	0,00	-	0	455	0,11	-
1790	0,01	0,00	-	0	468	0,19	-

Лишь 5 образцов, характеризующих верхнюю часть разреза в интервале 0,36-5,58 м, содержали в своем составе летучие органические соединения (пик S1) в количестве, достаточном для исследования методом хроматомасс-спектрометрии. На рис. 8 приведены некоторые типичные распределения насыщенных УВ для указанного интервала. Несомненно, что доминирующий вклад в органическую компоненту внес экспорт терригенного материала – высшей наземной растительности (гомологи C_{27} , C_{29} , C_{31}). Тем не менее, неоднозначна природа низкомолекулярных четных n-алканов, характерных для свежесинтезированного органического вещества. Присутствие четных гомологов с большей долей

вероятности указывает на трансформацию высокомолекулярных н-алканов в результате микробиальной деятельности.

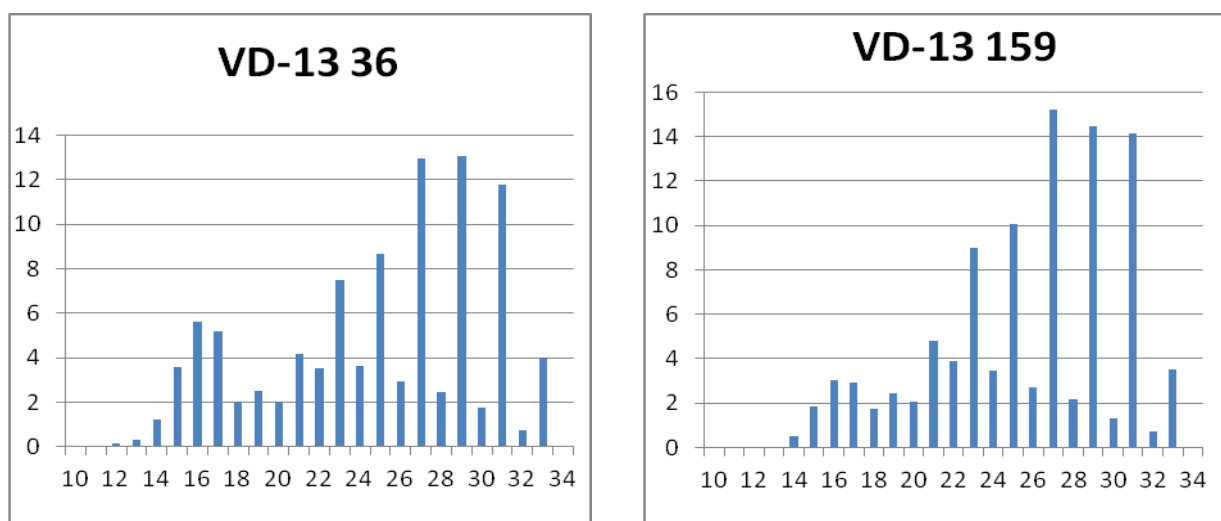


Рисунок 8 – Типичные распределения н-алканов в образцах керн VD-13

Наибольшее содержание $C_{орг}$ в разрезе современных осадков приходится на интервал 1,59-2,4 м от поверхности, сложенной преимущественно пелитовыми отложениями. По мере углубления происходит накопление более крупнозернистой фракции и резкое снижение содержания $C_{орг}$. В интервале 0,36-5,58 м состав органической компоненты определяет вклад высшей наземной растительности.

Третье защищаемое положение

Изотопный состав углерода и водорода метана, извлеченного из донных осадков в северной части моря Лаптевых, указывает на преимущественно микробиальную природу флюида. Предположительно, основным источником биогенного метана в данном районе могут считаться дестабилизированные газгидратные залежи. Тем не менее, широкий разброс значений $\delta^{13}C$ (от -65 до -103 ‰) и δD (от -200 до 350 ‰) указывает на возможность смешения флюидов с различным генезисом.

(Обоснование положения приводится в 5-й главе диссертации)

Для идентификации источника метана интерпретация данных проводилась на основе классической «диаграммы Витикара», где выделены три ключевых механизма его образования: ацетокластический метаногенез, восстановление углекислоты и катагенетическое преобразование ОВ (Whiticar, 1999) (рис. 9). В силу ограниченного объема образцов исследования автора были сконцентрированы на получении качественных газогеохимических характеристик, а именно данных по изотопному составу углерода ($\delta^{13}C$) и водорода (δD) метана, полученного преимущественно в зонах газопроявлений на внешнем шельфе моря Лаптевых. Для дополнения и более корректной интерпретации полученных автором данных в работе были также рассмотрены результаты, опубликованные ранее у (Sapart et al., 2017).

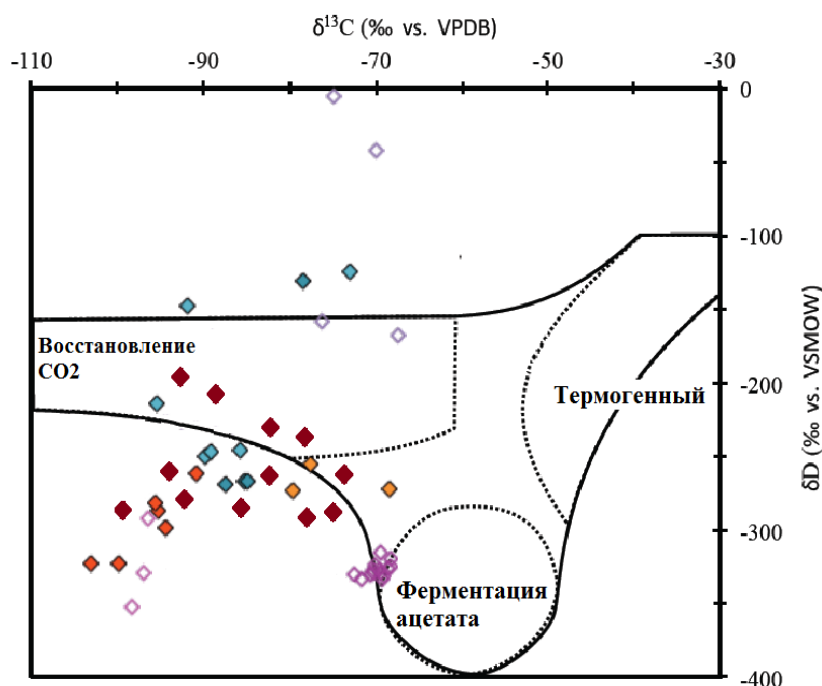


Рисунок 9 – Изотопный состав метана по данным Sapart et al. (2017) (для поверхностных осадков) и по данным автора для изучаемого полигона.

Сиреневым цветом обозначен район губы Буор-Хая, голубым цветом – район авандельты р. Лена, красным и оранжевым – район пролива Дм.Лаптева, бордовым (данные автора) – северный полигон моря Лаптевых

В целом, полученные автором значения полностью соотносятся с опубликованными данными по исследуемому региону. Изотопный состав углерода метана, извлечённого из поверхностных донных осадков в исследуемом регионе, изменяется в широких пределах от -65 до -103‰, а изотопный состав водорода - в диапазоне от -200 до 350‰, что относит флюид преимущественно к области газов с бактериальным генезисом. Тем не менее, подобный разброс значений $\delta^{13}\text{C}$ и δD допускает возможность смешения флюидов различного происхождения, учитывая, что механизм образования исключительно бактериального метана (ферментация ацетата или восстановление углекислоты) предполагает более однородные изотопные подписи, которые в ходе последующего окисления при восходящем движении флюида в водном столбе тяжелеют. Однако известные газогеохимические данные по поведению метана в водной толще свидетельствуют о том, что изотопные сигналы в водном столбе также демонстрируют широкий разброс значений и не исключают существование нескольких источников флюида (Sapart et al., 2017).

Учитывая интенсивность массированного выброса пузырькового метана (до сотен и тысяч г/с/м²), синтез такого объема метана непосредственно в верхней толще современных морских осадков или в таликах мерзлых отложений представляется маловероятным (Shakhova et al., 2015; Leifer et al., 2017). При этом вклад современной продукции в общий объем метана в осадках не исключается. В качестве основного источника биогенного метана могут быть рассмотрены гидраты, дестабилизированные в результате разрушения нижележащих многолетнемерзлых толщ. В работе А.В. Милкова приводится масштабный обзор литературных данных по молекулярному и изотопному составу газовых гидратов, где автор отмечает широкий диапазон значений ($d^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ от -42,2‰ до -74,7‰ и $d\text{D}_{\text{CH}_4}$ от -115‰ до 242‰ для районов с интенсивным газопроявлением) и возможность вклада как термогенных, так и микробиальных источников в природу гидратов (Milkov, 2005).

В нашем исследовании результаты изотопного анализа указывают на преимущественно микробиальную природу флюида, что, соответственно, позволяет рассматривать природу гидратов как микробиальную. Это предположение подтверждается и палеоморфологией района, где повсеместно прослеживаются реликты палеодолин рек (Kleiber and Niessen, 1999).

Нельзя исключить и возможность миграции термогенного метана, восходящего из более глубоких резервуаров по сформированным газопроводящим таликам. Подобные эмиссии представляются особенно вероятными в тектонически ослабленных зонах на внешнем шельфе моря Лаптевых. Присутствие катагенетического флюида «утяжеляет» конечную изотопную подпись газа, идентифицируемого в поверхностных осадках, при этом величины могут не достигать типичных значений термогенного генезиса (-50‰ и выше).

Для более достоверной интерпретации и подтверждения данной гипотезы необходимо применение комплекса геохимических исследований, включая определение концентраций и изотопных данных по сопутствующим газам – тяжелым гомологам метана. В ходе лабораторных исследований проводилось определение компонентного состава газового флюида для исследуемого полигона, однако в условиях ограниченного объема образцов были получены малые концентрации тяжелых гомологов, по большей части недостаточные для проведения достоверных изотопных исследований. Изотопный анализ углерода этана удалось провести лишь для одного образца ($\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6) = -45\text{‰}$), и в силу исключительного характера полученного результата эти данные не были включены в основной массив интерпретируемого материала. При этом анализ литературных данных показал, что изотопно тяжелые гомологи метана ($\text{C}_2\text{-C}_5$) были в значительном количестве идентифицированы на сопредельных территориях (Восточно-Сибирское море), приуроченных к тектонически ослабленным зонам (Шакиров и др., 2013). Такие данные указывают на необходимость продолжения газогеохимических исследований на изучаемом полигоне посредством анализа образцов большей навески и объема, что является одной из задач дальнейшей работы автора.

Изотопный состав углерода метана, извлечённого из поверхностных донных осадков в исследуемом регионе, изменяется в пределах от -65 до -103‰, изотопный состав водорода - в диапазоне от -200 до 350‰, что относит флюид преимущественно к области газов с микробиальной природой. Тем не менее, широкий разброс значений $\delta^{13}\text{C}$ и δD указывает на возможность смешения флюидов с различным генезисом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установление взаимосвязи содержания и изотопного состава органического вещества с литологической структурой вмещающих донных осадков позволило уточнить некоторые особенности его распределения на шельфе моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря. При повсеместной выдержанности дисперсной структуры осадков на внешнем шельфе отчетливо выделяются две аazonальные области песчаных осадков – к северу от Новосибирских островов и в северной части моря Лаптевых, при этом последняя пространственно совпадает с зоной

документированной активной разгрузки газовых флюидов. Данный представительный полигон был выбран для проведения детальных геохимических исследований органического вещества донных осадков.

Среднее содержание $C_{орг}$ в зоне разгрузки газовых флюидов составляет 0,68 %, при этом распределение содержания $C_{орг}$, вероятно, обусловлено влиянием сноса термоабразионного материала с близлежащих Новосибирских островов и экспортом терригенных осадков стоком реки Лена. Молекулярный состав $C_{орг}$ в упомянутом районе указывает на преобладание терригенного вклада, что также подтверждается пиролитическими исследованиями. При этом изотопный состав $C_{орг}$ маркирует смешанный генезис органического углерода. На станциях, где непосредственно отмечена активная газовая разгрузка, отмечается увеличение относительного содержания гопаиноидов, функционально коррелирующего с долей пелитовой фракции во вмещающих осадках. Подобная зависимость может свидетельствовать о развитии колоний метанотрофов в газовыводящих точках. Обнаружение бифенила в ряде образцов вкупе с преобладанием в их составе низкомолекулярных *n*-алканов позволяет предположить вклад зрелого органического вещества, что может быть обусловлено миграцией нефтяных углеводородов по газовыводящим каналам или связано с размывом и переотложением обломочного материала нефтеносных осадочных толщ, вышедших на дневную поверхность в береговой зоне.

Проведенные исследования молекулярного состава в разрезе современных осадков, отобранных в районе Быковского полуострова, указывают на определяющий вклад высшей наземной растительности в формирование органической компоненты. Распределение *n*-алканов характеризуется доминированием высокомолекулярных нечетных гомологов. Результаты пиролитического анализа образцов указывают на резкую смену фациальных обстановок, что выражается в значительных изменениях содержания $C_{орг}$ с глубиной.

Изотопный состав углерода метана, извлечённого из поверхностных донных осадков в исследуемом регионе, изменяется в широких пределах от -65 до -103 ‰, а изотопный состав водорода метана - в диапазоне от -200 до 350 ‰, что позволяет относить флюид преимущественно к области газов бактериального происхождения. Можно предположить, что источником микробиального метана в исследуемом районе являются дестабилизированные газгидратные залежи. Тем не менее, широкий разброс значений $\delta^{13}C$ и δD указывает на возможность смешения флюидов различного генезиса.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Панова, Е.В. Литологические особенности донных осадков и их влияние на распределение органического материала на территории Восточно-Сибирского шельфа / **Е.В. Панова***, А.С. Рубан, О.В. Дударев, Т. Тези, Л. Брёдер, О. Густафссон, А.А. Гринько, Н.Е. Шахова, И.В. Гончаров, А.К. Мазуров, И.П. Семилетов // Известия Томского политехнического университета. – 2017. – Т. 328. – № 8. — С. 94-105;

2. Рубан, А.С. Обстановки современного осадкообразования на подводном береговом склоне губы Буор-Хая (море Лаптевых) / А.С. Рубан, О.В. Дударев, А.К. Мазуров, **Е.В. Панова** // Известия Томского политехнического университета (Известия ТПУ). – 2017. – Т. 328. – № 8. – С. 83-93;
3. Tesi, T. Carbon geochemistry of plankton-dominated samples in the Laptev and East Siberian shelves: contrasts in suspended particle composition / T. Tesi, M. Geibel, C. Pearce, **E. Panova**, J.E. Vonk, E. Karlsson, J.A. Salvado, M. Krusa, L. Broder, C. Humborg, I. Semiletov, O. Gustafsson // Ocean Science. – 2017. – Vol. 13. – Iss. 5. – P. 735-748;
4. Salvado, J.A. Contrasting composition of terrigenous organic matter in the dissolved, particulate and sedimentary organic carbon pools on the outer East Siberian Arctic Shelf / J. A. Salvado, T. Tesi, M. Sundbom, E. Karlsson, M. Krusa, I. Semiletov, **E. Panova**, O. Gustafsson // Biogeosciences. – 2016. – Vol. 13. – Iss. 22. – P. 6121-6138;
5. Pipko, I. The spatial and interannual dynamics of the surface water carbonate system and air–sea CO₂ fluxes in the outer shelf and slope of the Eurasian Arctic Ocean / I. Pipko, S. Pugach, I. Semiletov, L. Anderson, N. Shakhova, O. Gustafsson, I. Repina, E. Spivak, A. Charkin, A. Salyuk, K. Shcherbakova, **E. Panova**, O. Dudarev. – Ocean Science. – 2017. – Vol. 13 – P. 997-1016;
6. Панова, Е.В. Седиментологические аспекты распределения органического углерода в поверхностных донных осадках Восточно-Сибирского шельфа / Е. В. Панова // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXI Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, г. Томск, 3-7 апреля 2017 г. / Томск : Изд-во ТПУ, 2017. – Т. 1. – С. 308-309;
7. Панова, Е.В. Возможность применения геохимических методов для оценки перспектив нефтегазоносности арктического шельфа / Е. В. Панова // Творчество юных - шаг в успешное будущее: Арктика и её освоение/ Материалы X Всероссийской научной молодежной конференции с международным участием с элементами научной школы им. профессора М.К. Коровина, г. Томск, 29 мая-2 июня 2017 г. – Томск: Изд-во ТПУ, 2017. – С. 162-163;
8. Панова, Е.В. Различия в составе терригенного органического материала в бассейнах растворенного, взвешенного и осадочного органического углерода на внешнем шельфе морей Восточной Арктики / Е. В. Панова // Творчество юных - шаг в успешное будущее: Арктика и её освоение. Материалы X Всероссийской научной молодежной конференции с международным участием с элементами научной школы им. профессора М.К. Коровина, г. Томск, 29 мая-2 июня 2017 г. – Томск: Изд-во ТПУ, 2017. – С. 164-165;
9. Panova, E.V. Geochemical compositional differences of the supramicron plankton-dominated fraction in two regimes of the Marginal Ice Zone (MIZ) of the outer East Siberian Arctic Shelf / **E. V. Panova**, T. Tesi, C. Pearce, J.A. Salvado, E. Karlsson, M. Krusa, I. P. Semiletov, O. Gustafsson// AGU Fall Meeting - 2015 : abstracts, San Francisco, December 14-18, 2015. – Washington: AGU Publications, 2015. – C43A-0797;

10. Steinbach, Ju. Triple-Isotope-Based Source Apportionment of Methane in Waters of the Outer Laptev Sea / Ju. Steinbach, H. Holmstrand, K. P. Shcherbakova, D. Kosmach, C. Sapart, **E. Panova**, V. Bruchert, I. P. Semiletov, N. Shakhova, O. Gustafsson // AGU Fall Meeting - 2015: abstracts, San Francisco, December 14-18, 2015. – Washington: AGU Publications, 2015. – C43A-0783;
11. Goncharov, I.V. Concerning the petroleum hydrocarbons migration in the permafrost zone / I. V. Goncharov, **E. Panova**, A. Grinko, O. Dudarev, I. P. Semiletov // AGU Fall Meeting - 2015: abstracts, San Francisco, December 14-18, 2015. – Washington: AGU Publications, 2015. – C43A-0772;
12. Shcherbakova, K.P. Observations of methane concentration and d13C-CH4 in the East Siberian Sea Waters / K. P. Shcherbakova, Ju. Steinbach, H. Holmstrand, D. Kosmach, **E. Panova**, O. Gustafsson, I. P. Semiletov, N. Shakhova, C. Sapart // AGU Fall Meeting - 2015: abstracts, San Francisco, December 14-18, 2015. – Washington: AGU Publications, 2015. – C43A-0782;
13. Рубан, А.С. Пространственная структура распределения донных осадков в губе Буор-Хая (море Лаптевых) = Spatial structure of bottom sediments distribution in Buor-Khaya gulf (Laptev Sea) / А. С. Рубан, **Е. В. Панова**, Ю. А. Юринова // Геология в развивающемся мире: сборник научных трудов. /Материалы X Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, г. Пермь 18-21 апреля 2017в 2-х т. / Пермский государственный национальный исследовательский университет (ПГНИУ); отв. ред. Р. Р. Гильмутдинов. – Пермь, 2017. – Т. 2. – С. 163-165;
14. Гринько, А.А. Молекулярный состав донных отложений северной части моря Лаптевых / А. А. Гринько, **Е.В. Панова**, А.С. Рубан, С.С. Новиков // Проблемы геологии и освоения недр: труды XX Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, г. Томск, 4-8 апреля 2016 г. в 2 т. – Томск: Изд-во ТПУ, 2016. – Т. 1 – С. 302-304;
15. Куртуков, В.В. Молекулярный состав экстрактов из керна современных осадков дельты реки Лена / В. В. Куртуков, **Е. В. Панова** // Проблемы геологии и освоения недр: труды XIX Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, г. Томск, 6-10 апреля 2015 г. в 2 т. / Т. 1. – Томск: Изд-во ТПУ, 2015. – С. 252-255.

** Панова – девичья фамилия Е. Гершелис*