Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева
Дальневосточного отделения Российской академии наук

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»

Диссертация
на соискание учёной степени
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:
д-р. геол.-минерал. наук, профессор
И.В. Гончаров

Научный консультант:
д-р геогр. наук, профессор, член-корреспондент РАН
И.П. Семилетов

Томск – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ **4**

1. КРАТКАЯ ИСТОРИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ **11**

2. СОВРЕМЕННЫЕ ДОННЫЕ ОСАДКИ АРКТИЧЕСКИХ МОРЕЙ **17**

2.1. Основные источники органического вещества донных осадков в арктических морях **17**

2.2. Роль биомаркеров в исследованиях органического вещества донных осадков **26**

2.2.1. Углеводородные биомаркеры 26

2.3. Углеводородные газы в донных осадках **35**

2.3.1. Диагенетические и катагенетические процессы как источники углеводородных газов 35

2.3.2. Газовые гидраты 41

2.3.3. Влияние вторичных процессов на изотопный состав метана 43

3. РАЙОН ИССЛЕДОВАНИЙ **47**

3.1. Море Лаптевых **48**

3.1.1. Физико-географическое положение 48

3.1.2. Особенности геолого-тектонического строения 50

3.1.3. Гидрологические и гидрохимические характеристики 51

3.2. Восточно-Сибирское море **53**

3.2.1. Физико-географическое положение 53

3.2.2. Особенности геолого-тектонического строения 54

3.2.3. Гидрологические и гидрохимические характеристики 56

3.3. Очаги фокусированной разгрузки флюидов в морях Восточной Арктики **59**

4. ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ, МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ РАБОТ **62**

5. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДОННЫХ ОСАДКОВ МОРЕЙ ВОСТОЧНОЙ АРКТИКИ **70**

5.1. Литология донных осадков и распределение органического углерода 70

5.2. Молекулярный и изотопный состав органического вещества донных осадков (северный полигон моря Лаптевых) 80

5.2.1. Литологическая характеристика осадков и содержание органического углерода 80

5.2.2. Пиролитический анализ по технологии Rock-Eval 84

5.2.3. Изотопный состав органического углерода 88

5.2.4. Молекулярный состав органического вещества 90

5.3. Молекулярный состав органического вещества донных осадков (авандельта реки Лена) 105

5.4. Изотопный состав газовой компоненты донных осадков 112

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 118

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 120

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Шельф морей Восточной Арктики (МВА)– 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 основном источником метана в атмосферу региона (Shakhova et al., 2010a).

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 выделятся огромное количество метана (Semiletov et al., 2007; Vonk and Gustafsson, 2013, Shakhova et al., 2010ab 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, являются необходимыми этапами исследований арктической экосистемы с позиции нефтегазопоисковой 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 образцы донных осадков,

отобранные 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) и корером «GEMAX» (керн).

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);

– 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;

– изотопный состав органического углерода (δ13C) на изотопном масс-спектрометре «Delta V Advantage», «Thermo Fisher Scientific»;

– 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 δ13C (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 признаки возможной миграции углеводородов из нижележащих глубинных толщ. Проведённый изотопный анализ углерода и водорода метана указал на преимущественно микробиальную природу газа.

Теоретическая и практическая значимость работы. Установленные автором геохимические особенности донных осадков шельфа Восточной Арктики, в том числе определение молекулярного и изотопного состава углеводородных соединений, 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 нефтегазопоисковой геохимии в Восточной Арктике.

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» (г. 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 (г. 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» (г. 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.

По теме исследований 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).

Личный вклад автора. Работа основана на изучении 120 образцов, полученных в ходе многочисленных комплексных экспедиционных работ 2008-2016 гг., в том числе с участием автора. В период 2014-18 гг. автор 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.

При участии автора были получены и обработаны результаты гранулометрического, хромато-масс-спектрометрического, пиролитического, изотопного анализов органического вещества донных осадков, а также анализа удельной пощади поверхности зерен, определяющей их сорбционную способность.

Автором лично проведена статистическая обработка и интерпретация полученных результатов и сформулированы защищаемые положения, представленные в диссертационной работе.

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.

Благодарности. Автор искренне благодарит своего научного руководителя д.г.-м.н., профессора Гончарова Ивана Васильевича за всестороннюю поддержку и помощь 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.

Особую благодарность за проведение аналитических работ автор выражает научному сотруднику МНОЛ ИУАМ к.х.н. Гринько А.А. и заведующему сектором изотопной масс-спектрометрии ОАО «ТомскНИПИнефть» к.х.н. Векличу М.А. Автор также благодарит за ценные советы и консультации сотрудников кафедры ГРПИ д.г.-м.н. Ворошилова В.Г., к.г.-м.н. Перевертайло Т.Г., к.г.-м.н. Недоливко Н.М., Рубана А.С.; сотрудников лаборатории арктических исследований ТОИ ДВО РАН, а именно д.г.-м.н. Дударева О.В., к.г.н. Пугач С.П., к.г.н. Пипко И.И., Щербакову К.П. Глубокую признательность автор также выражает д.г.-м.н., ведущему научному сотруднику МНОЛ ИУАМ Шаховой Н.Е.

Особую благодарность автор выражает своему научному консультанту, руководителю международной лаборатории изучения углерода арктических морей ТПУ д.г.н., профессору, член-корреспонденту РАН Семилетову Игорю Петровичу за ключевую роль в развитии арктических исследований в ТПУ и всестороннюю личную поддержку автора.

1. КРАТКАЯ ИСТОРИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования донных осадков морей Восточной Арктики вплоть до середины XX века носили эпизодический характер ввиду труднодоступности основной части региона и были преимущественно направлены на составление общих гидрографических и геологических характеристик. Первые описания были получены в 1910-1911 гг. в ходе экспедиций на ледоколах «Вайгач» и «Таймыр». Последующие пробоотборы совершались только с 1932 года, когда были введены регулярные рейсы по Северному Морскому пути, проходившему через море Лаптевых и Восточно-Сибирское море. Так, в 1930-1940-х годах были выполнены пробоотборы на ледоколах «Северный полюс» и «Красин».

Обновление технической и технологической баз, стремление к развитию государственного сырьевого потенциала обозначило необходимость расширения проводимых на арктическом шельфе научных изысканий. Так, начиная с 50-х гг. XX века, исследования стали более регулярными и приобрели комплексный характер: изучался вещественный и состав поверхностных донных осадков, их геохимические свойства; был расширен стратиграфический диапазон опробования. Донные осадки Баренцева, Карского морей и моря Лаптевых стали объектами исследования арктических экспедиций «Север» и научно-исследовательских дрейфующих станций, начиная со станций «Северный Полюс-2» (1950-1951 гг.). Исследования донных осадков на внешнем шельфе и материковом склоне стали возможными позднее благодаря наблюдениям с дрейфующей станции «Северный Полюс-10» (1961-1963 гг.).

В 1952 г. основные результаты проведенных работ были представлены в монографии В.Н. Сакса «Условия образования донных осадков в арктических морях СССР». Следует отметить обобщающую работу Н.А. Белова и Н.Н. Лапиной (1961), посвященную стратиграфии

донных отложений Арктического бассейна, монографию А.А. Кордикова «Осадки моря Лаптевых» (1952), а также труды М.В. Кленовой (1960, 1962). В ряду отечественных исследований необходимо также выделить фундаментальную работу Н.Б. Вассоевича (1973), где он впервые обобщил и сформулировал главные закономерности, характеризующие органическое вещество ископаемых и современных осадков.

В 1970-1980-е годы регулярно проводились экспедиции на судах гидрографического предприятия Министерства Морского флота. Систематизированные результаты геологических исследований донных осадков моря Лаптевых, Восточно-Сибирского и Чукотского морей были отражены в отчетах О.В. Кириллова, И.И. Рождественской, Е.П. Шкатова (1987-1989). В 1999 году вышла монография В.А. Кошелевой и Д.С. Яшина, в которой приведены результаты многолетнего систематизированного изучения донных осадков арктических морей.

Отечественные исследования в арктическом регионе в разное время велись Арктическим и Антарктическим научно-исследовательским институтом, Научно-исследовательским институтом геологии Арктики и Антарктики (позже ВНИИОкеангеология), Главным Управлением навигации и океанографии ВМФ СССР, Полярным научно-исследовательским институтом морского рыбного хозяйства и океанографии, гидрографическим предприятием Министерства Морского флота СССР, Институтом океанологии Академии наук СССР (с 1992 года Институтом океанологии Российской Академии наук), Всероссийским научно-исследовательским геологическим институтом им. А. П. Карпинского и другими.

Современные высокотехнологичные методы геологических и геохимических исследований, уникальные программно-аппаратные комплексы позволили выйти на качественно новый уровень понимания биогеохимических и седиментационных процессов, происходящих в экосистеме арктических морей.

К настоящему времени среди отечественных работ, в которых наиболее полно рассматриваются особенности распределения и состава органического вещества в Мировом океане, несомненно, стоит выделить труды академика Е.А. Романкевича (1977, 2001, 2008, 2009), среди которых особое место занимает монография «Цикл углерода в арктических морях России», написанная в соавторстве с А.А. Ветровым (2001). В монографии обобщены материалы многолетних исследований Института океанологии РАН, рассмотрены круговорот углерода и общая биогеохимическая картина арктической системы (Рисунок 1.1). Важные результаты по геохимии органического вещества арктических морей приведены в работах В.И. Петровой (Петрова и др., 2000, 2008, 2010), А.Ю. Леин (Леин и др., 2000; 2009), А.А. Ветрова (Ветров и др., 2008аб, 2015) и других. Результатам систематического изучения органического материала Северного Ледовитого океана посвящена фундаментальная работа зарубежных авторов «The organic carbon cycle in the Arctic ocean» (Stein and Macdonald, 2004).

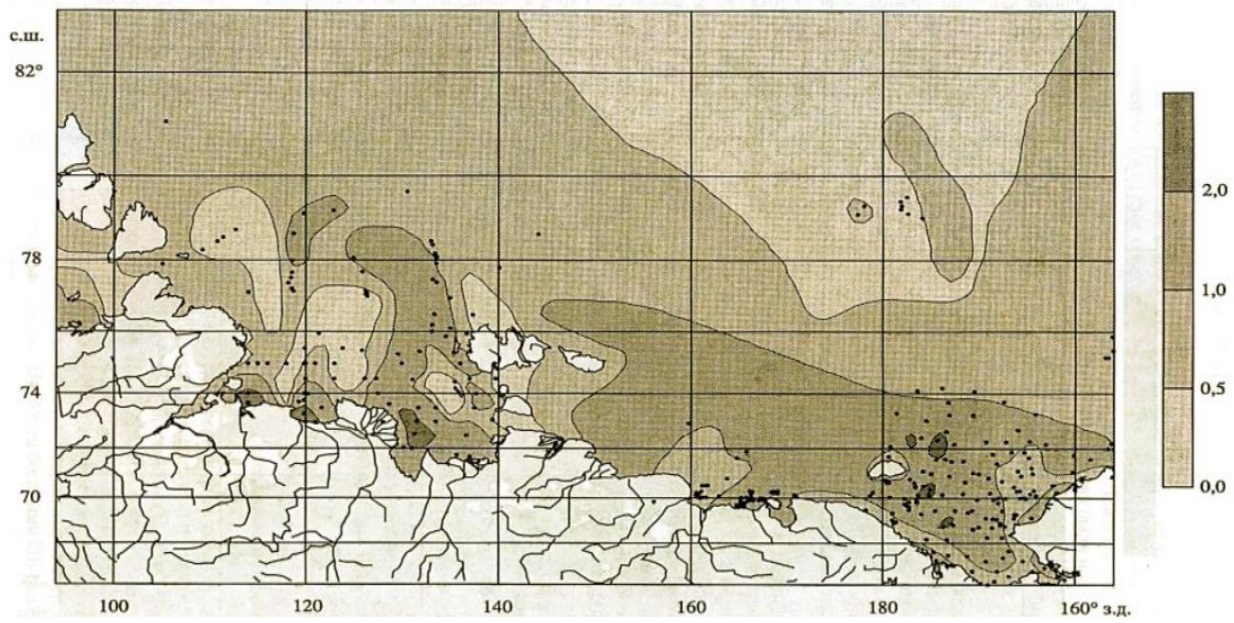


Рисунок 1.1 – Распределение $C_{орг}$ в морях Восточной Арктики, % (Романкевич, Ветров, 2001)

Отдельно следует отметить ряд современных работ, посвященных изучению региональных особенностей транспорта и трансформации

органического углерода в Восточной Арктике. Исследования основаны на современных комплексных биогеохимических методах с использованием биомаркеров, высокоточного анализа элементного, молекулярного и изотопного составов, седиментологических характеристик. Это труды J. Vonk (Vonk et al., 2010; 2012, 2014, 2017), T. Tesi (Tesi et al., 2014, 2016, 2017), X. Feng (Feng et al., 2013, 2015), L. Broder (Broder et al., 2016), О.В. Дударева (Дударев и др., 2006, 2007, 2016), А.Н. Чаркина (Charkin et al., 2011, 2017) и других. Особым биогеохимическим режимам вод Восточной Арктики, в том числе их экстремальной асидификации, посвящена серия работ И.П. Семилетова (Semiletov et al. 2005, 2011, 2016). Одним из наиболее важных направлений исследований компонентов цикла углерода в восточной Арктике шельфе является изучение и оценка масштабов массированной эмиссии метана в водную толщу и атмосферу, вызванной деградацией подводной мерзлоты и разрушением метановых гидратов (Shakhova et al. 2010, 2014, 2015, 2017).

Однако проблемам исследования органического вещества в арктических морях особое внимание уделяется не только в фундаментальном контексте изучения биогеохимических процессов в арктическом регионе, но и с прикладной целью совершенствования комплекса проводимых в полярных широтах нефтегазопоисковых работ. Так, к середине XX века в СССР также получила свое развитие и морская поисковая геохимия, отправной точкой для которой послужил успешный опыт применения наземных геохимических поисковых технологий, основанных на теории субвертикальной миграции углеводородных флюидов. Результатом исследований на начальных этапах явились уникальный накопленный фактический материал и разработка первых методических рекомендаций по отбору и исследованию проб, полученных в полярных экспедициях (М.В. Клёнова, Т.И. Горшкова, М.И. Суббота и др.). С расширением технической базы совершенствовались методы геохимического картирования, основанные на исследовании особенностей

состава донных осадков. Велись исследования по отдельным направлениям: литогеохимии, газогеохимии, битуминологии, гидрохимии, биогеохимии, радиогеохимии и изотопной геохимии. Активизация морских геохимических работ способствовала дальнейшей более тщательной проработке ряда методологических вопросов, связанных с отбором, хранением и анализом морских проб (И.С. Старобинец, 1977; А.А. Геодекян, 1980). Изучались взаимосвязи углеводородной компоненты донных осадков с их литологическим составом, распределением рассеянного органического вещества и особенностями биохимической среды (Г.А. Могилевский, 1953; А. А. Геодекян и др., 1980; А. А. Данюшевская, Д. С. Яшин, 1980 и др.). Среди зарубежных работ, посвященных разработке и практическому совершенствованию методов поверхностных геохимических поисковых съемок, следует выделить труды E. Horvitz (Horvitz, 1939, 1972, 1985), L. Price (Price, 1986, 1993), D. Schumacher (Schumacher, 1995, 1999) и других прикладных исследователей-геохимиков.

Анализ опубликованных в мировой научной литературе данных убедительно показывает, что на современном технологическом уровне морских исследований использование поверхностных геохимических методов поиска углеводородных залежей позволяет существенно оптимизировать процесс геологоразведочных работ на арктических акваториях. Большой интерес в данном контексте представляют работы современного американского геохимика M. A. Abrams (Abrams et al. 2005, 2010, 2017), где приводятся результаты исследования поверхностных углеводородных маркеров для оценки потенциальной нефтегазоносности недр. Успешный опыт зарубежных нефтедобывающих компаний, проводивших комплексные геохимические изыскания в Мексиканском заливе и Южно-Китайском море, а также геохимические поисковые исследования отечественных недропользователей в Черном море предопределили активное внедрение подобных работ и в полярных

широтах, что, безусловно, позволяет существенно повысить эффективность первичного картирования, учитывая сверхвысокую стоимость бурения поисковых скважин на арктическом шельфе.

2. СОВРЕМЕННЫЕ ДОННЫЕ ОСАДКИ АРКТИЧЕСКИХ МОРЕЙ

2.1.Основные источники органического вещества донных осадков в арктических морях

Органический материал, захороненный в морских донных осадках, является зеркалом его источников и условий осадконакопления.

В морской обстановке он формируется под действием автохтонных источников: различных видов планктона, составляющих экологический комплекс первичных производителей и потребителей в вышележащих поверхностных водах. Существенен вклад аллохтонного материала, представленного терригенным эрозионным и речным стоком; продуктов химических реакций; а также продуктов ресинтеза, полученных в результате микробиальной деятельности гетеротрофов, провоцирующей деструкцию органического материала в период его диагенетических преобразований (Таблица 3.1).

Фитопланктон

Как отмечено выше, основной первичный источник органического вещества в системе Мирового океана и арктических морях России – это фитопланктон, причем вклад диатомового планктона в общем объеме автохтонно синтезируемого $C_{орг}$ составляет около 90 % (Виноградов и др., 2001). Годовой вклад $C_{орг}$ фитопланктона в арктические моря достигает 150*1012 г (Романкевич и др., 2000).

В последние десятилетия был опубликован ряд работ, посвященных изучению первичной продукции и динамики фитопланктона в арктических морях (Зенкевич, 1963; Лисицын, 1982; Barnes et al, 1984; Andersen, 1989; Gosselin et al, 1997; Sakshaug, 2004; Lee et al, 2012 и др.).

Морскими биопродуцентами в арктическом регионе являются преимущественно одноклеточные водоросли (фитопланктон), обитающие в водной толще или микроводоросли, ассоциированные с ледовым покровом (Sakshaug, 2004). К первичным источникам ОВ относится также продукция ледовых водорослей, фитобентоса ($0.6*10^{15}$), которую создают макрофиты и диатомовые водоросли, а также часть продукции, создаваемой хемолитотрофами. Вклад бактериального хемосинтеза органики минимален и оценивается в сотые доли процентов от всей продукции (Романкевич, 2009, Геология и геофизика).

Таблица 3.1. Среднегодовой вклад основных источников осадочного материала в бассейн МВА. *Составлено на основе данных (Кошелева, Яшин, 1999; Шевченко, 2006; Nelson, Creager, 1977). Заимствовано у (Дударев и др., 2016)*

Источники осадочного материала	Море Лаптевых		Восточно-Сибирское море	
	Млн.т / %	$C_{орг}$, млн.т / %	Млн.т / %	$C_{орг}$, млн.т / %
Взвешеннный сток рек	21.0/24.0	6.8/36.1	21.9/18.0	1.86/11.2
Ледовый комплекс	42.8/48.8	1.63/8.7	67.6/55.4	2.4/14.5
Другие берега	17.4/19.8	0.13/0.7	20.0/16.4	0.19/1.1
Эоловый материал	0.281/0.3	0.121/0.6	0.381/0.3	0.163/1.0
Контактный криозоль	6.2/7.1	0.14/0.7	12.1/9.9	0.27/1.6
Первичная продукция фитопланктона	-	7.0/37.3	-	7.0/42.3
Продукция криофильного фитопланктона	-	3.0/15.9	4.7/28.3	4.7/28.3
ИТОГО:	87.68/100	18.82/100	122.0/100	16.58/100

Органический материал продуцируются водорослями, которые в процессе фотосинтеза поглощают свет, потребляя при этом углекислый газ и высвобождая кислород. Произведенный органический материал составлен

углеводами, которые, в свою очередь, могут быть конвертированы в основные необходимые для жизнедеятельности планктона вещества, такие как протеины и нуклеиновые кислоты, в составе которых обнаруживаются азот, фосфор, сера и некоторые другие элементы (Sakshaug, 2004).

Процессы фотосинтеза в арктических морях модулирует определенный комплекс факторов: низкие температуры, неравномерный световой режим, сезонность ледового покрова. Таким образом, синтез первичного органического вещества неравномерен и отличается периодичностью (Романкевич и Ветров, 2001). Так, сокращения площади ледового покрова влекут за собой увеличение глубины проникновения света и ведут к увеличению фотосинтетический активности на глубинах, где отсутствие лимитирования питательными веществами ведет к повышенным уровням первичной продукции и, соответственно, запасам углерода (Forest et al., 2011; Arrigo et al., 2012 и др.). Следует отметить, что больших глубин океанов достигает менее сотой части первичной органической продукции, образованной в деятельном слое в процессе фотосинтеза (Романкевич, Ветров, 2001).

Дефицит биогенных элементов, необходимых для фотосинтеза, все же не является абсолютным фактором отсутствия продуктивности ниже деятельного слоя. Организмы-фильтраторы (копеподы) обеспечивают поступление пригодной для жизни органики на глубины в тысячи метров (Виноградов, Лисицын, 1981; Лисицын, 2009, 2010). Тем не менее, доля биогенного вещества в составе донных осадков арктических морей небольшая – она едва достигает 10 % (в зонах влияния атлантических и тихоокеанских вод) и, как правило, составляет здесь лишь 1-3 % (Лисицын, 2010, Геология и геофизика).

На Восточно-Сибирском арктическом шельфе биомасса первичной продукции возрастает с запада на восток в среднем в 12 раз. При этом только в Восточно-Сибирском море рост продукции в этом же направлении оценивается в 8 раз (Дударев и др., 2016; Полякова, 1997). Высокий уровень

первичной продукции в восточной части района объясняется влиянием тихоокеанских вод, обогащенных необходимыми питательными веществами (Semiletov et al., 2005; Stein and Macdonald, 2004).

Речной сток

В работе (Gordeev and Rachold, 2004) приведены оценки вклада речного стока в воды Восточно-Сибирского арктического шельфа: в море Лаптевых поступает $6{,}80 \cdot 10^9$ г ОВ, на шельф Восточно-Сибирского моря – $1{,}86 \cdot 10^9$ г ОВ. Основную долю переносимого реками органического вещества составляет терригенная компонента, преимущественно представленная продуктами разложения растений и почв (Sanchez-Garcia et al., 2014).

Водосборные бассейны рек Восточной Арктики суммарно составляют более 5000 тыс. км^2 (Дударев и др., 2016). Доминирующая часть территории водосбора рек Восточной Арктики находится в зонах вечной мерзлоты, увеличение темпов деградации которой (IPCC-2007) ведет к росту количества высвобождаемого органического вещества. Разрушение мерзлых пород, подстилающих дренажный речной бассейн, также влечет за собой повышение объема поступающей в реки древней органики (Neff et al., 2006; Feng et al., 2013; Vonk et al., 2013ab). Необходимо при этом отметить, что, по современным оценкам, в наземной вечной мерзлоте содержится в два раза больше углерода, чем в настоящее время в атмосфере (Tarnocai et al., 2009; Hugelius et al., 2014).

Интересно при этом отметить, что возраст растворенного органического вещества, экспортируемого на шельф речными потоками, датируется с помощью радиоуглеродного метода как «современный». Данное наблюдение ученые объясняют высокой лабильностью вымываемого древнего органического вещества, которое деградирует уже в русле реки (Spencer et al., 2014, 2015).

Разрушение береговой линии и высвобождение древнего органического углерода

Еще относительно недавно считалось, что ключевым поставщиком взвешенного терригенного углерода на арктический шельф является речной сток (Rachold et al., 1995). Однако в последние годы многочисленные исследования доказывают, что главенствующую роль в поставке терригенного органического вещества в арктические моря играет эрозия берегов и, в частности, эрозия берегового ледового комплекса (Семилетов, 1999; Semiletov, 1999; Григорьев и др., 2006; Vonk et al., 2012). Современные исследования показывают, что объем древнего органического углерода, высвобождающегося в процессе разрушения ледового комплекса (берегового и подводного), на шельфе Восточной Арктики может достигать $44 \cdot 10^6$ т в год (Vonk et al., 2012). При этом скорости деградации берегового ледового комплекса в различных районах восточноарктического побережья в настоящее время могут составлять до 10-15 м за летний период (Grigoriev et al., 2004; Григорьев и др., 2006). В условиях современного потепления прогрессирующая интенсивность эрозии приводит к постоянному увеличению объема экспорта терригенного $C_{орг}$ в море, а вместе с тем и росту эмиссии парниковых газов в результате интенсивного вовлечения в биогеохимический цикл ранее законсервированного органического углерода (Semiletov et al., 2011, 2012.). Помимо этого, одним из важнейших экологических последствий экспорта эрозионного Сорг в системе суша-шельф морей Восточной Арктики является асидификация вод вследствие окисления эрозионного $C_{орг}$ до двуокиси углерода (Semiletov et al., 2016).

Антропогенные загрязнения

Рост объемов геологоразведочных работ и нефтегазодобычи, производящихся в настоящее время на арктическом шельфе, безусловно, приводит к усилению антропогенной нагрузки на региональную

биогеохимическую среду. На современном этапе пока отсутствует единое мнение о масштабах арктического антропогенного загрязнения и масштабах влияния нефтепродуктов на арктическую экосистему (Responding to …, 2014). Необходимо отметить, что загрязнение антропогенными углеводородами происходит на фоне локальной природной геохимической обстановки, и для объективной оценки уровня антропогенного нефтяного загрязнения необходимо знать природные фоновые концентрации УВ (Немировская, 2004).

Тем не менее, существуют определенные стереотипы, касающиеся глобального влияния антропогенных загрязнений в арктическом регионе. Так, роль судоходства как источника нефтяного загрязнения хрупкой арктической экосистемы значительна преувеличена: оно представляет определенную экологическую опасность лишь в районах, прилегающих к портам и путям интенсивных морских перевозок таких как Кандалакшский и Кольский заливы, тогда как на основной части арктической акватории этот фактор не играет заметной роли.

При составлении баланса углеводородов в арктических средах (Arctic Monitoring and Assessment Programme – AMAP) оказалось, что объем нефтяных углеводородов, попадающих в открытую акваторию при добыче, транспортировке и потреблении нефти, значительно уступает (менее 7%, 730 т) объему, поступающему в результате природных просачиваний (79%, 8360 т). Другими словами, в этих районах уровень содержания углеводородов обусловлен, в первую очередь, природными, а не антропогенными процессами.

На границе река–море углеводородное загрязнение, выносимое реками, не преодолевает область смешения: легкие фракции всплывают на поверхность и испаряются, а тяжелые благодаря малой растворимости сорбируются взвешенными частицами и переходят в осадки. Отсюда маркерами такого загрязнения, в основном, являются высокомолекулярные

углеводороды – в частности, бенз(а)пирен и другие канцерогенные полиарены.

В сторону открытого моря с увеличением расстояния от таких областей количество загрязняющих веществ уменьшается до недетектируемых величин. Поэтому гипотеза о том, что реки являются главный источником нефтяного загрязнения арктического шельфа, очевидно, требует пересмотра. Учитывая преимущественно природный состав углеводородов, можно сказать, что естественные маргинальные фильтры рек эффективно справляются с поступающими загрязнениями (Немировская, 2004, 2017).

Миграция углеводородов из глубинных залежей

Как известно, основы теории геохимических поисков нефти и газа базируются на представлениях о субвертикальной миграции углеводородных компонентов из глубинных залежей (Рисунок 2.1). Углеводороды залежей, проникающие в верхние осадочные толщи в результате диффузионно-фильтрационного массопереноса, взаимодействуют с породами и водами (химические, физико-химические и биохимические процессы). В данном явлении большую роль играют процессы сорбции и растворения. Часть углеводородов растворяется в капиллярной воде пород и битумоидах, сорбируется минералами и органическим веществом. Оставшаяся часть мигрировавших углеводородов уже в верхних горизонтах в результате химических и бактериальных процессов разрешается или меняется, что может привести к накоплению продуктов их преобразования в вышележащих осадочных горизонтах.

Еще несколько десятилетий назад было установлено, что осадочные породы обладают особыми сорбционными свойствами по отношению к углеводородным газам. Эти свойства зависят от множества факторов, в числе которых температура, давление, литологический состав пород, происхождение углеводородов и т.д. (Вассерберг, 1950; Старобинец, 1986).

С увеличением температуры сорбционная способность пород снижается; а с ростом давления количество сорбируемых углеводородов возрастает до определенного значения, затем вновь начинает снижаться (Gilmer, 1965). Адсорбционные и абсорбционные свойства пород по отношению к газообразным углеводородам и их способность к отдаче значительной части углеводородов служат основой для газогеохимического метода поисков нефти и газа.

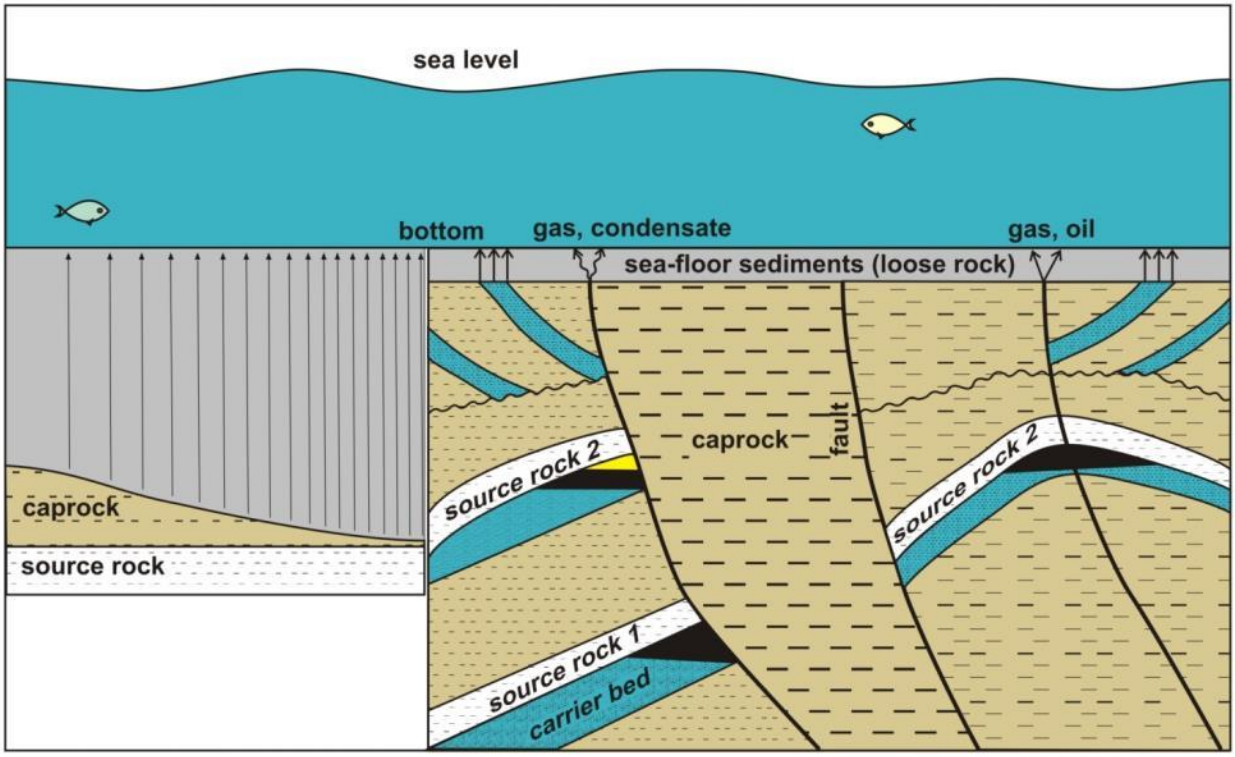


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема субвертикальной миграции углеводородных компонентов из глубинных залежей

При наличии в разрезе углеводородных залежей идущие от них потоки нефтяных соединений могут достигать зоны геохимического зондирования, изменяя естественный органогеохимический фон. В осадочных отложениях формируется геохимическое поле, состоящее из двух базовых компонентов – фонового и аномального, обнаружение и разделение которых является главной задачей битуминологии. Битуминологическая аномалия представляет собой область скопления миграционных компонентов глубинной нефтегазовой залежи и по большей

части унаследованно сохраняет черты вещественного состава нефти. Определяющими факторами формирования битуминологических аномалий является положение нефтегазовой залежи в разрезе, структурно-тектонический характер исследуемого района, литология отложений, перекрывающих залежь и слагающих разрез и т.д. Соотношение перечисленных факторов в природе может быть различным, что оказывает влияние на развитие процесса в целом.

Наиболее благоприятная геологическая ситуация создается при совокупности следующих факторов: достаточно близкое расположение залежи углеводородов от верхних осадочных толщ, структурно-тектонические предпосылки (наличие нарушений), обеспечивающие миграцию флюидов от залежи к верхним горизонтам, отсутствие или минимальная роль вторичных биогеохимических факторов, приводящих к разрушению аномалии и др. При оптимальных условиях битуминологическая аномалия контрастно выделяется на сингенетичном геохимическом фоне.

Тем не менее, подобные битуминологические аномалии, формирующиеся в зоне гипергенеза, часто подвержены биохимическому окислению и разрушению в результате ухода в гидросферу-атмосферу низкомолекулярных углеводородных компонентов. Окисление приводит к перераспределению соединений – значительно вырастает доля смолисто-асфальтеновых компонентов и уменьшается общее количество углеводородов. При отсутствии или небольшой мощности слабопроницаемых перекрывающих пород также происходит Потеря низкомолекулярных соединений. В значительной степени это выражается в составе газовой компоненты пород: резко уменьшается количество метана и его тяжелых гомологов C_2-C_5. По характеру распределения н-алканов также обнаруживается исчезновение низко- и среднемолекулярных соединений (до C_{14}– C_{16}) в маслах битумоидов.

2.2.Роль биомаркеров в исследованиях органического вещества донных осадков

Для наиболее эффективного выявления распределения органического вещества в донных осадках, а также для оценки вклада различных типов его источников используется комплекс седиментологических и геохимических исследований, в том числе биогеохимическая реконструкция исходного органического вещества с использованием биомаркеров. Использование биомаркеров как трассирующих элементов имеет практическое значение при воссоздании обстановок осадконакопления, обеспечивая, в том числе, более полное понимание источника и механизма трансформации органического материала в процессе диагенеза (Wakeham and Canuel, 2006).

В одной из ключевых зарубежных работ, обобщающих многолетние исследования биомаркеров, они определяются как сложные молекулярные «отпечатки» живших ранее организмов, образованные из биохимических компонентов, преимущественно жиров (Peters et al, 2008). Авторы монографии отмечают, что использование биомаркеров для объективного воссоздания модели осадкообразования наиболее эффективно при решении задач нефтяной геологии: определении материнских пород, условий окружающей среды в период осадконакопления и захоронения, степень биодеградации, некоторые аспекты минералогии материнских пород, возраст и некоторых других. В контексте данной работы уместно говорить о биомаркерах современных осадков как о критериях особой обстановки осадконакопления и возможной идентификации миграционной компоненты в районах документированной разгрузки газа из придонной толщи.

2.2.1. Углеводородные биомаркеры

В данном обзоре приведены основные углеводородные маркеры («нефтяные углеводороды»), которые могут быть идентифицированы в

донных осадках и указывать, в том числе, на предполагаемую нефтегазоносность подстилающих горизонтов. При этом необходимо пояснить, что термин «нефтяные углеводороды» можно считать условным. Глубинные углеводородные флюиды и органическое вещество современных донных осадков содержат сходные классы органических соединений. Основным источником таких соединений для донных осадков, очевидно, являются гидробионты и материал терригенного сноса. Присутствие углеводородов нефтяного ряда в донных осадках также может обусловлено аллохтонным вкладом органического вещества нефтеносных пород, вышедших на поверхность в районе береговой полосы и подвергшихся дальнейшему размыву и переносу, а также миграцией флюидов из нижележащих толщ, о чем было сказано выше. Идентификация углеводородных соединений в современных осадках не может напрямую свидетельствовать о присутствии углеводородных залежей в подстилающих толщах, но в рамках комплексных исследований может служить дополнительным критерием для выявления глубинной миграционной компоненты в составе органического вещества.

Согласно А.А. Петрову (1984), все нефтяные углеводороды условно можно разделить на две основные группы: 1) преобразованные углеводороды, которые утратили черты строения исходных биологических молекул; 2) реликтовые углеводороды – биомаркеры. К числу последних относятся нормальные и изопреноидные алканы, циклические изопреноиды (стераны, тритерпаны и т.д.).

Реликтовые углеводороды, в свою очередь, составляют также две группы: углеводороды изопреноидного типа строения – алифатического и алициклического, с числом циклов в молекуле от одного до пяти; углеводороды неизопреноидного типа строения – преимущественно алифатического, имеющего н-алкильные или слаборазветвленные цепи (Петров, 1984).

Алканы

Алканы, или парафиновые углеводороды, - это предельные углеводороды с линейной (н-алканы) или разветвленной (изоалканы) цепью атомов углерода.

Молекулярно-массовое распределение н-алканов индивидуально для разных типов исходной биомассы и используется в качестве инструмента воссоздания условий осадконакопления. Так, например, длинноцепочечные нечетные н-алканы, содержащиеся в восковых покрытиях растений, указывают на доминирующий вклад высшей наземной растительности. Известно, что нормальные алканы преимущественно формируются в результате декарбоксилирования насыщенных жирных кислот в живых организмах. Так как большинство жирных кислот содержит четное количество атомов углерода, при декарбоксилировании образуются алканы с нечетным числом атомов. Пресноводные водоросли также в большей степени синтезируют длинноцепочечные н-алканы с преобладанием нечетных цепочек. В свою очередь, морские водоросли продуцируют преимущественно низкомолекулярные н-алканы (до н-C_{17}) сглаженного распределения, то есть без явного преобладания четных или нечетных структур. Для бактерий также характерно сглаженное распределение н-алканов в диапазоне от н-C_{15} до н-C_{28}.

Так, доминирование четных н-алканов в нефтях чаще всего указывает на эвапоритовые фации и морскую обстановку седиментации. Такая особенность связана с резко восстановительными условиями, где реакция восстановления проходит без изменения числа атомов углерода в цепи. При этом преобладание четных н-алканов в обогащенных кислородом системах указывает на автохтонное бактериальное происхождение этих соединений (Gonzalez-Villa, 1995).

Соотношение нечетных и четных н-алканов, как, например, общепринятый коэффициент CPI (Carbon Preference Index), рассматривается

в качестве маркера степени зрелости органического вещества. Как было упомянуто выше, в исходном органическом веществе доминируют насыщенные жирные кислоты с четным количеством атомов углерода, а процесс декарбоксилирования – потери функциональной группы – происходит с химической точки зрения проще, чем разрыв углерод-углеродной связи (с сопутствующим образованием четных н-алканов). Поэтому доминирование нечетных н-алканов также указывает на незрелость органического вещества.

Изопреноидные углеводороды

Все изопреноидные углеводороды могут быть разделены на три представительные категории: алифатические изопреноиды, ациклические изопреноиды и изопреноиды, имеющие в составе ароматические ядра. Общим свойством соединений является их гомологичность, обусловленная особенностями генезиса. Образование изопреноидных углеводородов зачастую проходит через деструкцию биополимеров, и разветвленность изопреноидной цепи после трех гомологов, как правило, влечет за собой пропуск четвертого гомолога. Как отмечают в своей работе А.А. Петров и Н.Н. Абрютина (1989), именно отмеченная гомологичность строения в ряде случаев заставляет исследователей предпочитать термин «изопреноидные углеводороды» более привычному «терпеноидные соединения».

Изопреноидные алканы (изопренаны)

Вместе с неразветвленными алифатическими цепями, изопреноидные алканы составляют важнейший строительный блок исходного органического материала, непосредственно участвующего в образовании нефтяных углеводородов. Алифатические изопреноиды имеют как регулярные, так и нерегулярные углеродные цепи, и число атомов от девяти до сорока пяти.

При деструкции любой углерод-углерод основной цепи могут образоваться лишь регулярные изопреноиды. Так, наиболее часто среди всего ряда изопреноидных алканов используются в качестве биомаркеров пристан (2,6,10,14-тетраметилпентадекан, $C_{19}H_{40}$) и фитан (2,6,10,14-тетраметилгексадекан, $C_{20}H_{42}$). Оба соединения – производные фитола, непредельного изопреноидного спирта, который входит в состав важнейшого природного пигмента – хлорофилла. Отношение пристана к фитану – один из ключевых геохимических параметров, используемый в качестве индикатора обстановки осадконакопления. В окислительной обстановке фитол преобразуется в фитеновую кислоту, после чего происходит ее декарбоксилирование и последующее образование пристена и пристана. Восстановительные условия предполагают другой механизм, в котором происходит восстановление фитола до дигидрофитола с дальнейшим восстановлением гидроксильной группы и образованием фитана.

Соответственно, высокое отношение пристана к фитану указывает на доминирование окислительной обстановки и с большой долей вероятности маркирует наземную седиментационную среду. При этом низкие значения (<2) характерны для морской среды, а промежуточные – для переходной зоны речно-морских условий и прибрежной зоны болот.

Циклические изопреноиды

В результате циклизации изопреноидных углеводородов различной длины может образоваться множество соединений, содержащих от 1 до 5 насыщенных колец – так называемых циклических терпеноидов. Классификация терпеноидов основана на количестве изо–С5 остатков - изопреновых звеньев в молекуле. Согласно А.А. Петрову (1989), именно эти соединения образуют основу реликтовых углеводородов – биомаркеров.

Так, разделяют монотерпены (терпены), содержащие 10 углеродных атомов и, соответственно, 2 изопреновых звена; сесквитерпены (С15-соединения); дитерпены (С20-соединения); тритерпены (С30-соединения); тетратерпены (С40-соединения).

Сесквитерпеноиды – наиболее обширная группа среди всех терпенов как по количеству соединений, обнаруженных в природе (несколько тысяч), так и по множеству структурных вариантов и разнообразию строения углеродного скелета (более трехсот) (Племенков, 2006). Они содержатся в морских организмах, микробах и наземных растениях, выделяются в секреторных выделениях насекомых. В наибольшем количестве и разнообразии сесквитерпены присутствуют в растениях семейств Magnoliaceae, Rutaceae, Cornaceae и Asteraceae.

Дитерпеноиды представлены в значительно меньшей степени в растениях, чем упомянутые сесквитерпены. В значительных количествах она обнаруживаются в смолах хвойных растений.

Тритерпеноиды отличаются меньшим разнообразием структурных типов, но значительно большим распространением в живых организмах: их обнаруживают в животных, растениях, микроорганизмах и органических геологических средах (рассеянное органическое вещество пород, нефть).

Сквален является единственным ациклическим тритерпеном – основополагающим тритерпеном класса тритерпеноидов. Соединение присутствует во всех организмах, где обнаружены тритерпеноиды, так как их образование осуществляется именно из сквалена по одной схеме. В основе механизма образования тритерпеноидов лежит процесс эпоксидирования олефиновой связи сквалена с дальнейшей синхронной многоцентровой циклизацией сквален-оксида в условиях кислотного катализа. В результате данного процесса образуются полициклические конденсированные системы с циклогескановыми фрагментами (Племенков, 2001).

УВ ряда *гопана* - пентациклические углеводороды, различающиеся длиной алкильного радикала. Соединения широко распространены в органическом веществе осадочных отложений. Считается, что одним из основных биологических предшественников гопанов является специфическое вещество, присутствующее в липидных мембранах примитивных прокариотов (бактерий и цианобактерий). Основным структурным предшественником гопанов считается бактериогопантетрол (C_{35}) – спирт, входящий в состав липидов клеточных мембран аэробных бактерий (Рисунок 2.2). В процессе диа- или катагенетической эволюции осадков биогопаноиды теряют гидроксильные группы или декарбоксилируются и в преобразованном ОВ (древние осадки, уголь, нефть, сланцы) присутствуют в виде гомологов гопана ряда C_{27}-C_{35} (Каширцев, 2003).

Благодаря своим свойствам сохранять биохимическую структуру исходных соединений они являются одними из важнейших реликтовых углеводородов и потому активно применяются в химии нефти.

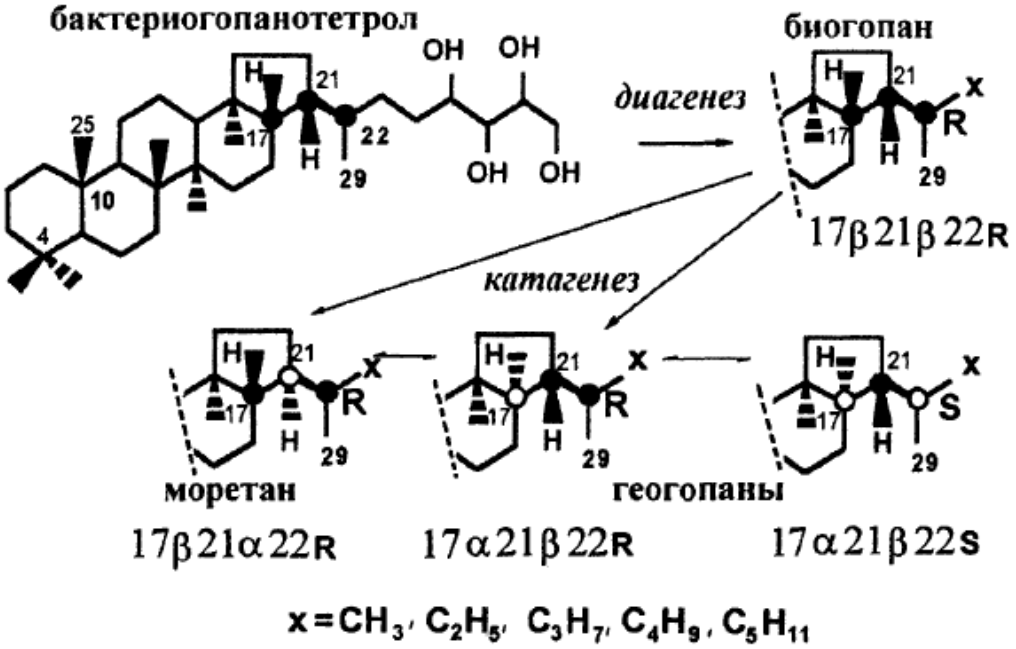


Рисунок 2.2 – Трансформация бактериогопантетрола в гопановые углеводороды при диа- и катагенетической эволюции ископаемого органического вещества (Каширцев, 2003)

Типичный представитель ряда, гопан (C30H52), имеет 21 атом углерода в циклах. 6 метильных заместителей и алкильный радикал у 21-го атома углерода. В «биогопане» (17β(H),21β(H)) сочленение всех циклов – транс. В «геогопане» (17α(H),21β(H)) сочленение меняется на более термодинамически устойчивое –цис). В незрелом ОВ современных осадков доминируют биогопаны, в то время как в нефтях и природных битумах – зрелом ОВ – гопаны представлены гео-конфигурацией.

Стераны, насыщенные тетрациклические углеводороды C_{27}-C_{35}, наравне с гопанами являются важнейшими реликтовыми биологически маркирующими углеводородами. В диагенезе образование стеранов состоит из ряда последовательных этапов, включающих окисление стеролов в стероны, дегидратацию последних с образованием стеренов, последующее восстановление и изомеризацию стеренов (Петров, 1984).

Некоторые тритерпеноиды претерпевают деградацию углеродного скелета, в результате которой измененные тритерпены образуют другую важную группу соединений под названием стероиды. Предшественником этого класса является холестерол, образующийся через ланостерол из основополагающего тритерпена – сквалена.

Полициклические ароматические углеводороды

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) с точки зрения химической структуры представляют собой бензольные кольца (от двух и более), соединенные в линейной или угловой последовательности. Происхождение ПАУ, обнаруживаемых в окружающей среде, дискуссионно. Многочисленные исследования указывают на два основных источника – антропогенная деятельность и природные процессы. Более четкое разделение механизмов образования ПАУ выделяет три категории (Петрова, 1998).

Пиролитическое образование ПАУ подразумевает существование высокотемпературного или пирогенного источника, связанного

преимущественно с промышленной деятельностью, лесными пожарами, а также с процессами в зонах тектонических и гидротермальных разгрузок и вулканическими выбросами. Состав и строение ПАУ зависят от исходных соединений и условий деструкции. На глубинный источник полиароматических соединений указывает обнаружение полиаренов в океанических донных осадках, приуроченных к тектонически активным зонам (Флоровская и др., 1980). Так, учеными было высказана гипотеза, что в результате термохимического воздействия на органическое вещество донных осадков, обусловленное разгрузкой глубинного вещества и дегазацией Земли, может происходить новообразование ПАУ (Кулакова и др, 1982). Для указанных процессов характерно обнаружение в осадках флуорантена, пирена и бенз(а)пирена, нафталинов.

Поступление в морскую среду ПАУ типично нефтяного происхождения может быть вызвано как техногенными процессами (аварийные разливы нефти, потери при транспортировке и бурении), так и природными. Исследования показывают, что природная миграция углеводородов вполне может служить значительным источником ПАУ в морскую среду. Так, наиболее характерной чертой, маркирующей присутствие нафтидогенных ПАУ, является значительное доминирование фенантреновых структур и преобладание в их составе алкилированных гомологов (Петрова, 1998)

ПАУ не могут быть непосредственно названы «биомаркерами», так как в исходной природной среде не было выявлено их прямых аналогов. Тем не менее, ПАУ, обнаруженные в поверхностных осадках некоторых акваторий, демонстрировали высокую корреляцию с содержанием органического вещества и, наоборот, резкое различие трендов с распределением потенциально техногенных компонентов (Петрова, 1990, Lipiatou, Saliot, 1991). Так, было сделано предположение, что ПАУ могут формироваться на стадии седиментации и раннего диагенеза при биохимической деградации исходного органического вещества (Geschwend

et.al, 1983, Schaeffer et.al., 1995). Для биогенного механизма образования в большей степени характерны углеводороды фенантренового, хризенового и периленового ряда.

В качестве генетических предшественников фенантрена и его алкилгомологов указывают циклические дитерпеноидные кислоты (абиетиновую и пимаровую), содержащиеся в липидах высших растений (Wakeham et.al., 1980). Другим механизмом образования фенантренов может быть дегидрогенизация стероидов, а именно стеролов (Ровинский и др., 1988, Петрова, 1998)

2.3.Углеводородные газы в донных осадках

2.3.1. Диагенетические и катагенетические процессы как источники углеводородных газов

Углеводородные газы, обнаруживаемые в донных осадках и придонном слое водной толщи, происходят из различных источников. В данной работе мы фокусируемся на основном компоненте углеводородных газов – метане (CH_4).

Существует несколько основных типов метана, выделяемых по принципиально разным механизмам образования. Преимущественно метан – это продукт преобразования органического вещества с участием как биохимических (микробиальных), так и термохимических реакций, происходящих в различных температурных условиях. В целом, метан, так или иначе образовавшийся из органического вещества, может быть обозначен как биогенный. Соответственно, абиогенный метан формируется в результате химических процессов, не подразумевающих участие органического материала. Тем не менее, среди генетических типов метана обособляются дополнительные категории.

1. Микробиальный или бактериальный метан, который генерируется в результате микробиальных процессов в верхних толщах осадочного чехла. Как отмечает Whiticar (1999), термин «бактериальный» в отличие от обобщающего «биогенный» более точен, так как углерод как в бактериальных, так и в термогенных газах, включая метан, в результате был образован или являлся частью биологической цепочки цикла углерода. Тем не менее, отметим, что в настоящей работе мы не отмечаем принципиального различия между использованием терминов «биогенный» и «микробиальный» и рассматриваем их как взаимозаменяемые.

2. Термокаталитический или термогенный метан, формирующийся при термической деструкции органического вещества.

3. Абиогенный метан, образовавшийся в результате химических реакций с участием неорганических соединений. Метан формируется в результате термокаталитического синтеза из H_2 и CO (процесс Фишера-Тропша).

Ключевым индикатором, позволяющим установить процессы, ответственные за образование исследуемого метана, является изотопный состав углерода и водорода. Тем не менее, необходимо отметить, что изотопную подпись газа интерпретировать однозначно очень сложно. В определённых условиях величины изотопного состава разных генетических типов газов сближаются, на конечную изотопную подпись оказывает влияние ряд факторов внешней среды.

Далее в работе более подробно будут рассмотрены биогенный и термогенный источники.

Бактериальный метан

Деятельность микроорганизмов в приповерхностных осадках приводит к образованию ряда газов, таких как CO2, H2, H2S, CH4, NH3 и N2 (Таблица 2.2).

Метаногены относятся к домену Archea и являются строгими анаэробами. Метаногены образуют метан несколькими известными механизмами, наиболее распространенные из которых – гидрогенотрофный, ацетотрофный или ацетокластический и метилотрофный, классифицируемые по типу используемого субстрата.

Большинство метаногенных архей способны продуцировать метан из водорода и углекислоты по реакции:

$4H_2 + CO_2 \text{ --> } CH_4 + 2H_2O$.

Многие представители гидрогенотрофной группы метаногенов получают энергию в процессе анаэробного окисления CO и формиата HCOOH. К метилотрофным организмам относятся метаногены порядка Methanosarcinales, которые образуют метан из метанола, метилсульфидов или метиламинов. Как отмечают Леин и Иванов (2009), в качестве ростового источника углерода для большей части метилотрофных метаногенов выступает ацетат, тогда как большинство гидрогенотрофов могут синтезировать биомассу за счет углерода, получаемого из CO_2 и CO.

Таблица 2.2 – Газы, образующиеся в морских осадках (Хант, 1982)

	Реакция	Продукт
Аэробная зона	$CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ $2H_2S + O_2 \text{ -> } S + 2H_2O$	Углекислый газ
Анаэробная зона	$CH_2O + H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$	Водород
Восстановление сульфатов	$4H_2 + SO_4^{2-} \rightarrow S^{2-} + 4H_2O$	Сероводород
Восстановление CO_2	$4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	Метан
Присоединение азота	$3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$	Аммиак
Восстановление нитратов	$10H_2 + 4HNO_3 \rightarrow 2N_2 + 12 H_2O$	Азот

Ацетокластические метаногены - метаногены родов Methanosaeta и Methanosarcina, образующие метан путем восстановления метильной группы ацетата и окислением карбоксильной группы до углекислого газа:

$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$

Различные виды метаногенов способны функционировать в широком диапазоне температур, что объясняет их повсеместное распространение во всех известных нам природных экосистемах.

Для понимания роли метаногенных организмов в биогеохимическом цикле углерода большое значение имеет их способность к фракционированию стабильных изотопов углерода. Исчерпывающие данные приводит в своих работах М. Витикар с коллегами (Whiticar et al., 1986, Whiticar, 1999). Результаты исследований указывают на то, что в пресных водоемах доминирует ацетокластический тип метаногенеза, когда метан продуцируется из метильных групп ацетата, метиламинов, метанола и метансульфидов. В морских осадках распространен гидрогенотрофный метаногенез. Метан, образованный метаногенами путем восстановления углекислого газа, обладает наиболее низкими значениями δ13C (от -60 до -109 ‰.), более «тяжелые» значения в диапазоне -50 до -70 ‰ характерны для метилотрофного метаногенеза (Рисунок 2.3). Исследователи также обращают внимание на то, что в анаэробных условиях параллельно с метаногенезом может происходить и окисление метана, что существенно утяжеляет его изотопный состав.

М. Витикар также приводит и дополнительную классификацию метаногенов. Он указывает, что метаногенные организмы продуцируют метан из сравнительного небольшого числа низкомолекулярных соединений и условно эти группы соединений можно разделить на две группы. К первой относятся те субстраты, которые более эффективно могут быть утилизированы другой группой бактерий (например, сульфатредуцирующими бактериями), что делает их недоступными или труднодоступными для метаногенов. Соответственно, ко второй группе

следует отнести субстрат, подходящий для метаногенов, но не пригодный для других бактерий, в том числе сульфатредукторов. Так, например, Клейпул в своей работе (Claypool et al., 1983) отмечал, что в морских осадках метан при наличии сульфатов, как правило, не синтезируется до того момента, пока не будут восстановлены все сульфаты: в борьбе за водород метаногенные бактерии не выдерживают конкуренции с сульфатредукторами.

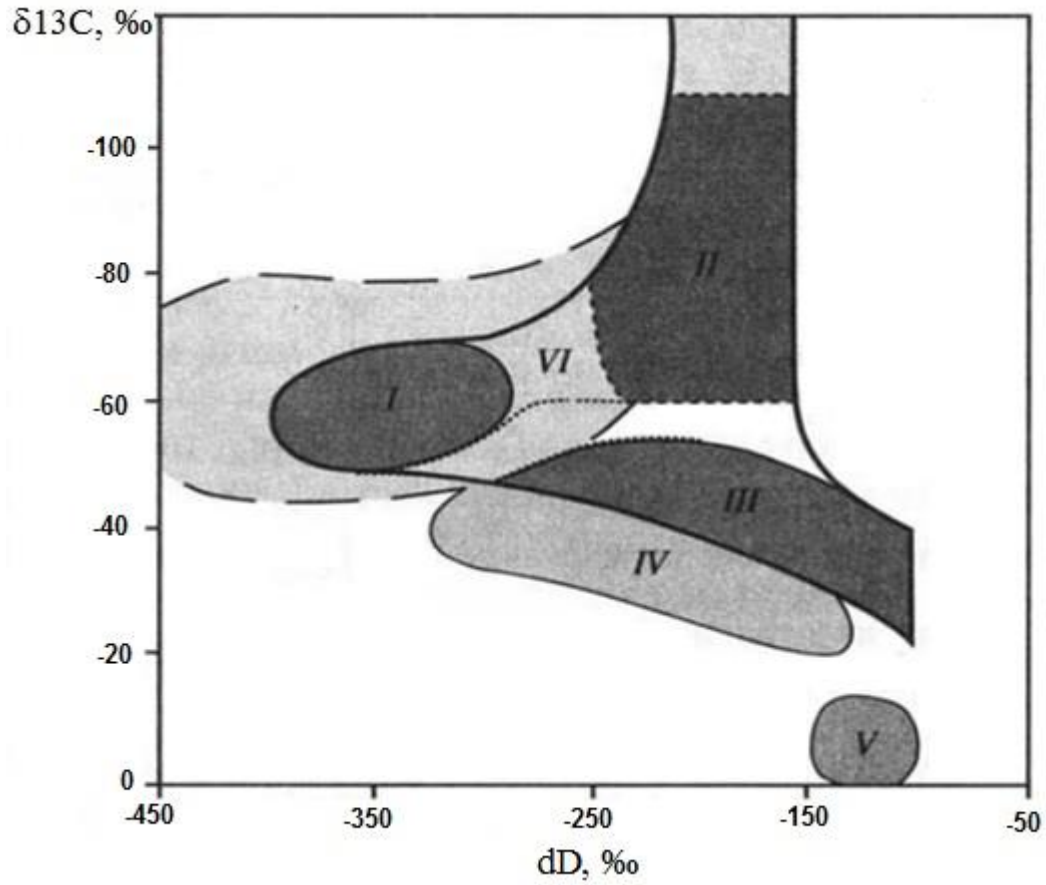


Рисунок 2.3 – Изотопный состав углерода и водорода метана как маркер его генетической принадлежности (Whiticar, 1999; Леин, Иванов, 2009). I – микробный метан, продуцируемый в результате ферментации ацетата; II - микробный метан, продуцируемый в результате восстановления CO2; III и IV – термокаталитический метан, образующийся при высокотемпературном крекинге органического вещества; V – Абиогенный/мантийный метан (синтез из CO2 и H2); VI – метан смешанного происхождения

Другие факторы, такие как окислительно-восстановительная обстановка, доступность питательных веществ, субстратов и конечных

акцепторов электронов, могут также определять возможность генерации метана в определенной среде.

Термокаталитический метан

Около 82% метана и практически все его тяжелые гомологи образуются на стадии катагенеза. Увеличение температуры при погружении осадочных пород приводит к постепенному удалению из органического вещества водорода, азота, кислорода и серы в виде углеводородов, аммиака, углекислого газа, воды и сероводорода. Образование метана достигает своего максимума при температуре ~150°C. Этан, пропан и бутаны формируются при температурах от 70 до 150°C с максимумом около 120°C (Рисунок 2.4) (Хант, 1982).

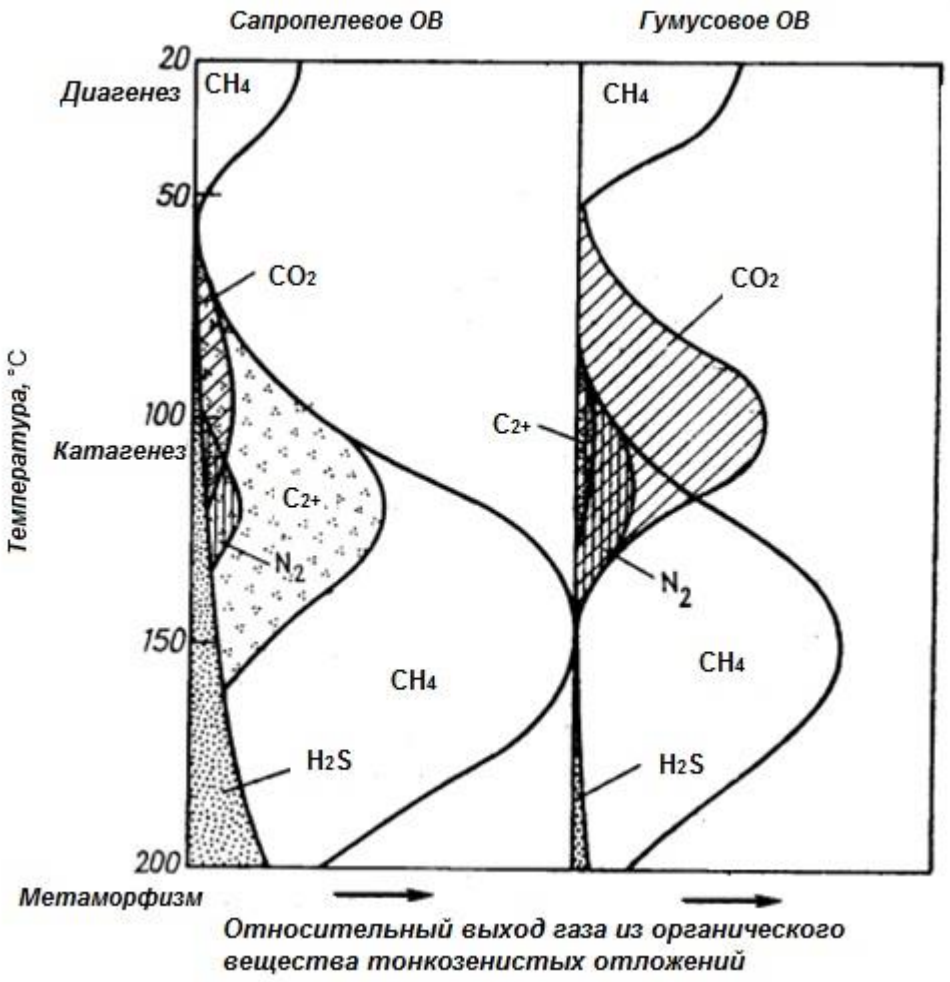


Рисунок 2.4 – Кривые образования газов в зависимости от глубины в осадочном разрезе (C_{2+} - гомологи метана в газовой фазе. Азот первоначально присутствует в форме NH_3) (Хант, 1982).

Количество образующегося газа зависит от типа материнского органического вещества. Гумусовое вещество континентального происхождения генерирует метан и следовые количества тяжелых углеводородов. Аморфное сапропелевое вещество морского происхождения генерирует большие объемы метана, а также этан, пропан и бутан (Рисунок 2.4) (Хант, 1982).

Метан, образующийся в результате термокаталитического преобразования, характеризуется значениями δ13C от -5 до 30‰ в зависимости от изотопного состава углерода материнского вещества. Так, из керогена с δ13C=-24% при термическом крекинге должен образовываться метан со значениями δ13C от -29 до -54‰. Отметим, что в большинстве газовых и газонефтяных месторождений термогенный метан характеризуется значениями δ13C в диапазоне -30 ~ -45‰ (Галимов, 1973).

2.3.2. Газовые гидраты

Газовые гидраты – кристаллические, макроскопические льдоподобные вещества, которые образуются при сравнительно низких температурах (не обязательно ниже нуля по шкале Цельсия) из газа и воды при достаточно высоких концентрациях.

Зоной образования гидрата является толща пород, где температура и давление создают термодинамические условия, подходящие для стабильного существования газового гидрата. К настоящему времени установлено, что в субаквальной обстановке газовые гидраты существуют в виде локальных скоплений в пределах зоны их стабильности. Механизм образования залежей газогидратов определяется рядом факторов: термодинамическим режимом разреза пород в районе, составом газа, интенсивностью генерации и миграции углеводородов, степень газонасыщенности и минерализации пластовых вод, структурой

вмещающей среды, литологией разреза, геотермическим градиентом в зоне гидратообразования и в подстилающих породах и другими (Макогон, 2003).

Скопления природных газогидратов на суше приурочены к охлажденным зонам осадочного чехла: в районах многолетней мерзлоты толща пород, к которой приурочены залежи газогидратов, может достигать 400-800 м. В акваториях Мирового океана зона гидратообразования начинается от дна океана и обычно составляет несколько сотен метров (Макогон, 2003). Относительно низкие температуры и высокое гидростатическое давление на морском дне при глубинах воды более 300-400 м предопределяют возможность существования газовых гидратов в верхних горизонтах субмаринного разреза (Гинсбург, Соловьев, 1994).

Исследования компонентного и изотопного состава газов из газгидратных скоплений в различных районах демонстрируют широкий разброс значений и указывают на участие в образовании газогидратов как микробиального, так и термогенного газов с безусловным преобладанием метана (Milkov, 2005). А. Милков в указанной работе приводит аналитический обзор ранее опубликованных данных, на основе которого выделяет два основных источника газогидратов: автохтонные и аллохтонные газы. К первым он относит газы, образованные из органического субстрата, рассеянного преимущественно в зоне стабильности газогидратов. Такие газы были образованы в результате микробиальных процессов и перемещались на относительно небольшие расстояния (десятки-сотни метров) перед тем, как достигнуть зоны гидратообразования. К аллохтонным газам, напротив, он относит те, что были сформированы значительно глубже зоны стабильности газогидратов и мигрировали на сотни и тысячи метров от глубинных залежей и нефтематеринских пород по разломам, трещинам или грязевым вулканам. Такие газы могут иметь микробиальный, термогенный или смешанный генезис.

2.3.3. Влияние вторичных процессов на изотопный состав метана

2.3.3.1. Миграция

Миграция газов в горных породах приводит не только к перераспределению газов различного изотопного состава, но также может служить причиной специфичных изотопных эффектов. Так, роль миграционных факторов во фракционировании изотопов углерода в газах различна и зависит от характера и условий процесса, обуславливающего миграцию. Галимов в своей работе (Галимов, 1973) выделяет диффузионное фракционирование, фракционирование изотопов углерода при растворении газов в воде, в процессе дегазации нефти или при регенерации углерода в твердой фазе из газа, а также разделение изотопов в системе свободный газ-адсорбированный газ и диссипативное фракционирование. Он отмечает, что влияние миграционных процессов на изотопный состав газов значительно меньше в сравнении с ролью генетических факторов.

Fuex в своей работе отмечает, что в процессе растворения газов и выделения их в свободную фазу в водонасыщенной среде при растворении в воде и удалении 94% первоначального метана происходит изменение изотопного состава на 1 ‰, при удалении 99,7% - на 2 ‰ (Fuex, 1980). Эти оценки базируются на математическом моделировании рассматриваемых эффектов. Влияние миграции может быть более значительным для изотопного состава углерода газов небольших залежей или газопроявлений, которые в большей степени подвержены воздействию вторичных факторов (Fuex, 1980).

По современным оценкам, дегазация в лабораторных условиях обуславливает значительно более активное изотопное фракционирование (до 15 ‰), тогда как дегазация в природном резервуаре ведет к незначительному изотопному разделению (не более 5 ‰) (Xia and Tang, 2011).

2.3.3.2. Бактериальное окисление

Известно, что процессы анаэробного и аэробного микробиального окисления метана могут значительно изменить его изотопный состав.

Аэробное окисление

Группа метанотрофных бактерий – один из важнейших участников биогеохимическиого цикла метана. Представители облигатных метанотрофов используют метан и метанол в качестве единственных источников углерода и энергии. Многие виды способны окислять также формиат, этанол, бутанол, пропан, этиловый эфир, CO и ряд других соединений, однако в отсутствие метана или метанола роста культур метанотрофов не происходит (Леин. Иванов, 2009).

Промежуточными этапами микробного окисления метана являются метанол и формиат, а конечным продуктом – CO_2. Изучение распределения углерода потребленного метана показало, что у различных видов метаногенов в углекислоту переходит разное количество углерода – от 30 до 50 %. Доля углерода метана в конечном продукте окисления зависит также и от условий культивирования бактерий. При оптимальных кислородных условиях она составляет 20-37 %. При низком содержании доля снижается до 5 %, а остальной углерод переходит в состав клеток метантрофов и органические экзометаболиты (Harwood, Pirt, 1972).

Изучение фракционирования стабильных изотопов углерода метанотрофами показало, что в процессе потребления метана происходит заметное обогащение его остаточной доли изотопом ^{13}C. При этом углерод микробной биомассы по сравнению с метаном был заметно им обеднен.

Анаэробное окисление

Первые предположения об анаэробном окислении метана в восстановленных морских осадках были основаны на исследовании

распределения метана и сульфата в верхних горизонтах осадков. Наиболее активное снижение концентрации метана, отмечавшееся в нижней части сульфатной зоны, объяснялось деятельностью бактерий-сульфатредукторов, которые при анаэробном окислении метана используют сульфат в качестве акцептора электронов (Claypool, Kaplan, 1974; Bernard, 1979).

Позднее было установлено, что процесс анаэробного окисления широко распространен в морских осадках, он происходит и в зоне сульфатредукции, и ответственен за 7-11% продукции сероводорода (Reeburgh, 1989; Jorgensen et al., 2001). Дополнительное геохимическое доказательство важности данного процесса заключается в заметном обогащении углекислоты поровых вод и образующихся из нее диагенетических карбонатов изотопом 12C с одновременным обеднением этим изотопом остаточного метана (Alperin, Reeburgh, 1984; Леин, Иванов, 2009).

Многолетние натурные наблюдения, результаты лабораторных исследований, результаты стабильно-изотопных анализов микробной биомассы и липидов клеток архей указывают на то, что в анаэробных морских осадках и в местах выхода метановых факелов имеет место масштабный процесс метаноокисления за счет деятельности анаэробных метанотрофных архей и сульфатредуцирующих бактерий (Леин, Иванов, 2009).

Исследователями отмечаются следующие возможные механизмы окисления. На первом этапе могут происходить реакции:

$CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$,

$CH_4 + 4\ HCO_3^- + 2H^+ \rightarrow CO_2 + 4HCOOH + 2OH^-$,

$CH_4 + CO_2 \rightarrow CH_3COOH + 4H_2$,

$2CH_4 + 2H_2O \rightarrow CH_3COOH + 4H_2$

Далее для синтеза сероводорода сульфатредуцирующими микроорганизмами используются водород, формиат и ацетат из сульфат-

иона, поэтому суммарные реакции анаэробного окисления метана записываются в следующем виде:

$$CH_4 + SO_4^{2-} \rightarrow HS^- + HCO_3^- + H_2O.$$

3. РАЙОН ИССЛЕДОВАНИЙ

Особенности исследуемого района – моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря) – определяются их высокоширотным положением и, как следствие, наличием продолжительного ледового покрова, недостатком солнечного света, низкими среднегодовыми температурами воды и существованием криолитозоны, которая хранит в себе огромный запас лабильного реликтового органического вещества, легко вовлекаемого в современный биогеохимический цикл (Vonk et al., 2012; Semiletov et al., 2005, 2011). В последние десятилетия увеличение скорости роста температуры в арктическом регионе провоцирует сокращения ледового покрова, увеличение речного стока и ускорение деградации мерзлоты (IPCC, 2007).

Восточно-арктический шельф – самый мелководный шельф Мирового океана, более 90% акватории приходится на сравнительно небольшую глубину (до 100 м). Шельф представляет собой приморскую равнину, погруженную под уровень моря и характеризующуюся эрозионно-аккумулятивным, аллювиальным (внешний шельф) и флювиогляциальным (внутренний и средний шельф) рельефом (Дударев и др., 2016)

В геологическом масштабе арктические моря относительно молоды. Современные очертания шельф морей Восточной Арктики приобрёл в условиях быстрой трансгрессии моря, когда береговая линия быстро перемещалась вглубь суши с предположительной скоростью до 1м/1000 лет (Томирдиаро, 1974).

Вдоль береговой линии движение поверхностных вод для арктических морей проходит преимущественно с запада на восток, в северной части воды двигаются в обратном направлении (Суховей, 1986). Скорости течение увеличиваются за счет длительных сильных ветров, в основное время они сравнительно небольшие.

На формирование гидрологической и гидрохимической структуры вод восточноарктических морей, ледовый режим и пресноводный баланс оказывают исключительное влияние синоптические условия. В целом, для района исследования можно выделить два основных типа гидрологических режимов (Никифоров и Шпайхер, 1980). Первый образуется в барическом поле высокого давления Арктического атмосферного максимума. В это время активно начинает развиваться антициклонический круговорот вод и льдов в Арктическом бассейне, в результате чего ось Трансарктического течения смещается в южном направлении в сторону Евразии. В свою очередь, такой переход активизирует перенос льда из моря Лаптевых, Восточно-Сибирского и Карского морей в этом же направлении (Proshutinsky & Johnson, 1997). Другой тип атмосферных процессов - циклонический режим - формируется под влиянием Исландского атмосферного минимума и обуславливает действие альтернативного гидрологического режима. Ось Трансарктического течения перемещается на север, и увеличивается экспорт льдов и вод из Арктического бассейна в направлении Гренландии и Канады.

Речной сток – еще один ключевой фактор формирования гидрохимической и гидрологической структуры арктических морей. Соленость воды в арктических морях по сравнению с другими акваториями подвержена значительно более интенсивным сезонным колебаниям (более 6 ‰ при средних величинах 0,2-0,3 ‰). Речной сток, обуславливающий сильную стратификацию вод и слабое ветровое перемешивание, летом формируют верхний прогретый слой (5-20 м), ниже располагается зона максимальной устойчивости, а в придонных водах могут сохраняться «застойные» воды, образовавшиеся в зимний период (Савельева и др., 2010).

3.1.Море Лаптевых

3.1.1. Физико-географическое положение

Море Лаптевых – мелководное эпиконтинентальное море, на западе ограниченное Таймырским полуостровом и на востоке Новосибирскими островами (Рисунок 3.1). Площадь моря Лаптевых составляет порядка 700 тыс. км^2, при этом шельф занимает около 70% общей площади с глубинами менее 100 м.

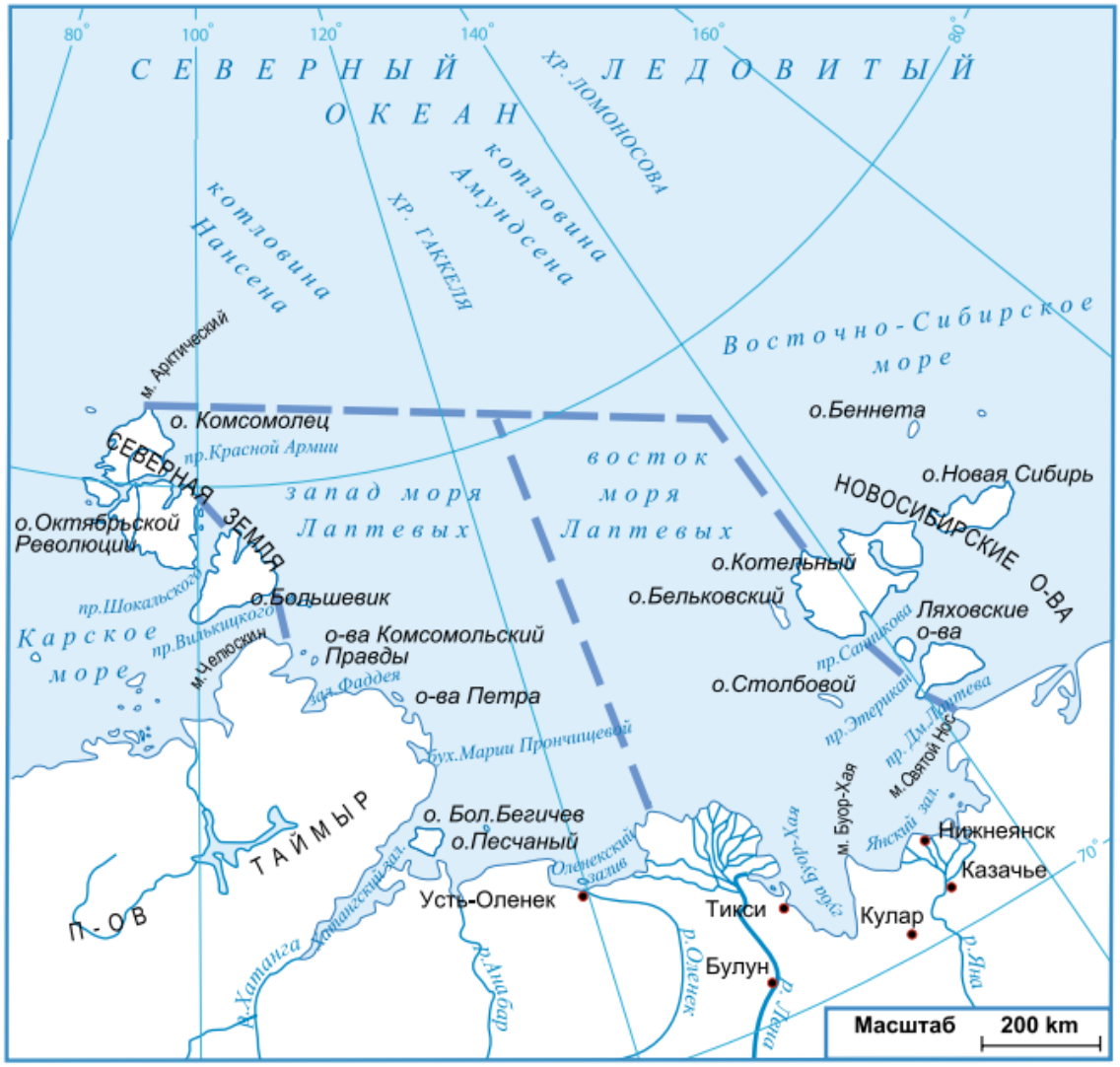


Рисунок – 3.1. Море Лаптевых (Марченко, 2012)

Средняя ширина шельфа составляет 475м (Баскаков, Шпайхер, 1978). Береговая линия протягивается на 7253 км. Среди наиболее крупных рек бассейна моря Лаптевых – Лена, Оленек, Хатанга, Яна и Омолой. Берега достаточно сильно изрезаны и образуют разнообразные заливы, губы, бухты, полуострова и мысы. К востоку от полуострова Таймыр располагаются

несколько крупных заливов – Анабарский, Хатангский, Янский, Оленекский и губа Буор-Хая (Советская Арктика, 1970).

3.1.2. Особенности геолого-тектонического строения

Недостаточная геолого-геофизическая изученность Лаптевоморского бассейна (ЛБ) обусловила принципиальные расхождения в представлениях ученых о его геологической структуре. Строение рассматривается учеными преимущественно в рамках двух основных концепций. Многие отечественные исследователи придерживаются мнения, что западная и центральная части Лаптевоморского шельфа являются опущенным перикратонным массивом древней Сибирской платформы с докембрийским фундаментом, перекрытым верхнепротерозойским-кайнозойским осадочным чехлом (Виноградов и др., 1976; Геологическое строение…,1984; Иванова и др., 1989; Геология…, 2004). Ученые предполагают, что Лаптевский массив был отделен от Сибирской платформы Оленекским авлакогеном в позднем палеозое (Виноградов, 1967; Погребицкий, 197) или, согласно другим исследованиям, в позднем мезозое (Сафронов, 2013). Фундамент восточной части ЛБ представлен продолжением позднекиммерийских Верхояно-Колымских складчатых структур, перекрытым верхнемеловым-четвертичным осадочным чехлом .

Альтернативная точка зрения на возраст, природу фундамента и стратиграфический объем осадочного чехла ЛБ высказана некоторыми отечественными и многими западными исследователями (Drachev et al., 1998; Franke et al., 2000; Paech et al., 2000; Виноградов и Драчев, 2000).

Сейсмические данные, представленные в работе (Franke, Hinz, Oncken, 2001), указали на повсеместное распространение горстов и грабенов и отсутствие устойчивых платформенных структур. Таким образом, геологическое строение акватории предполагало существование позднемезозойского складчатого фундамента, развитого на всей площади ЛБ. Дискуссионным оставался вопрос возраста нижних горизонтов осадочного

чехла: начало его формирования одни ученые связывают его с континентальным рифтогенезом позднего мела (Драчев, 2000); другие ученые приурочивают рифтообразование к позднему палеоцену (Franke, 1998).

3.1.3. Гидрологические и гидрохимические характеристики

Формирование гидрологического и гидрохимического режимов моря Лаптевых происходит под влиянием нескольких ключевых факторов: продолжительного ледового покрова, речного стока, водообмена с Арктическим бассейном и термоабразионного разрушения берегов (Пугач, 2016; Семилетов, 1999; Semiletov et al., 2012).

Морю Лаптевых свойственна циклоническая циркуляция поверхностных вод. Такой режим обуславливает прибрежный поток, движущийся с запада на восток и усиливающийся с ленским течением. Далее его основная часть уходит на север и северо-запад и далее переходит за пределы морской акватории в виде так называемого Новосибирского течения, соединяясь с Трансарктическим течением. Через пролив Санникова в Восточно-Сибирское море проходит небольшая часть потока. Скорости течения здесь небольшие. Центр циркуляции меняет свое положение в зависимости от барической ситуации, смещаясь из северной части моря к стороне Северной Земли.

Море Лаптевых принимает около трети от общего речного стока в арктические моря, причем более 70% объема стока в море Лаптевых приходится на долю р. Лены (Пивоваров, 2000; Semiletov et al., 2000). Распространение вод р. Лены происходит в разных направлениях: в зависимости от типа атмосферных процессов и объема речного стока распресненные воды могут распространяться над более плотными и солеными морскими водами на юго-восток, веерообразно на север или на северо-восток вдоль о. Котельный (Пипко и др., 2008; Pipko et al., 2011).

В целом, соленость в море Лаптевых достаточно изменчива и отличается периодичностью (Рисунок 3.2). Общий тренд указывает на преобладание

опресненных вод соленостью 20—30‰, увеличивающейся с юго-востока на север и северо-запад. Область влияния стока р. Лены характеризуется значительными горизонтальными градиентами солености (Савельева и др., 2010). Наибольшие значения солености достигаются зимой, когда объём речного стока минимален, а льдообразование наиболее интенсивно. К началу весны соленость все еще остается высокой и начинает снижаться с таянием льдов. Минимальными показателями она характеризуется летом, при максимальном стоке. Причем наиболее опреснена юго-восточная часть. По данным Пугач (2015), соленость поверхностных вод в августе-сентябре 2008 г. в области влияния ленских вод достигала минимальных значений (~3‰), в придонном слое значения варьировались от 12,3 до 34,5 ‰.

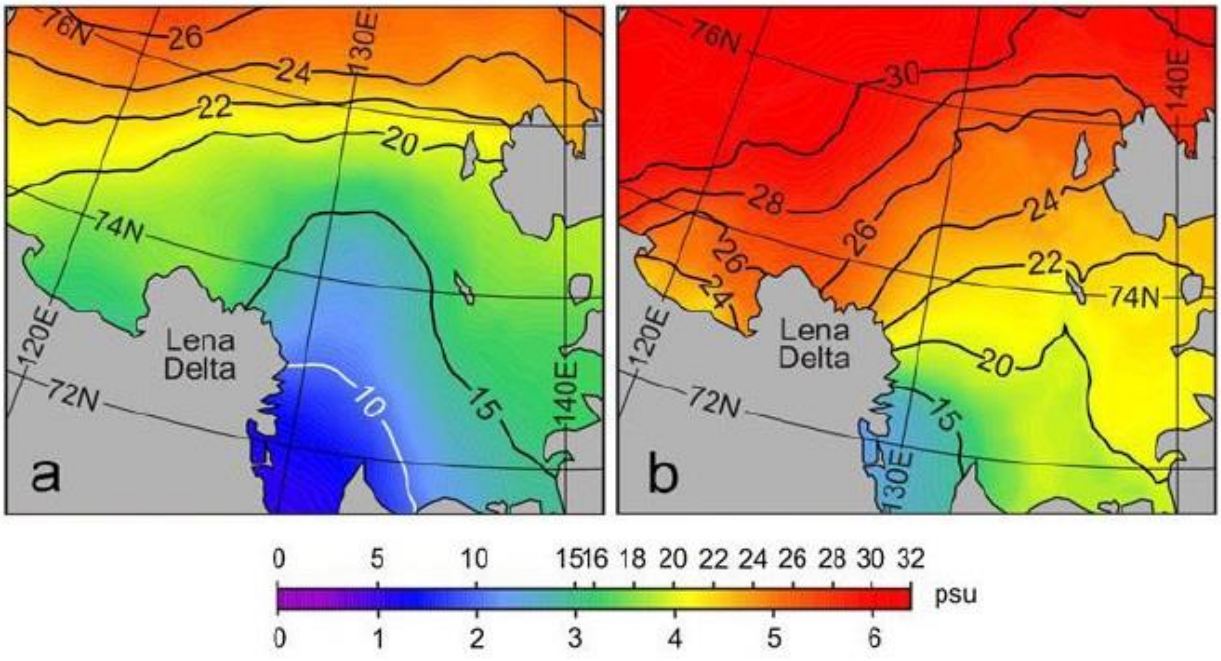


Рисунок 3.2 – Среднемноголетняя (1920-2008 гг.) соленость для июля-сентября (a) и февраля-апреля (b), ед. psu (Woodgate et al., 2005)

Стратификация вод по плотности особенно ясно прослеживается в летний период, при этом наиболее резко она проявляется в юго-восточной части и у кромки льда. Перемешать воду до больших глубин, разрушив плотностную стратификацию, способны только сильные шторма. Однако после штормов стратификация быстро восстанавливается (Пивоваров, 2000). Тем не менее, по результатам многолетних всесезонных исследований в районе губы Буор-Хая

(средняя глубина составляет порядка 10 м) до 2005 г. осенне-зимняя конвекция не нарушала двухслойную структуру, а приводила только к углублению пикноклина. Однако, начиная с 2005 г., неоднократно наблюдалось перемешивание вод до дна (Semiletov et., 2013; Пипко и др., 2015; Пугач, 2015).

Температура воды в поверхностном слое в холодный сезон изменяется от −0,8 °С (у о. Муостах) до −1,7 °С (у м. Челюскин). Ранней весной температура увеличивается только в приустьевых районах, которые раньше других очищаются от ледового покрова. Летом поверхностный слой прогревается: в прибрежной зоне температура повышается до +10 °С, в центральной части может достигать до 0÷2 °С, на юго-востоке - до 4÷6 °С. Толщина поверхностного слоя составляет 10-15 м. С глубиной температура воды понижается и приближается к точке замерзания на горизонте 25 м. На глубинах менее 50-60 м холодная вода распространяется до дна. В западной части моря таких резких различий температуры не наблюдается. На более глубоководных участках на горизонтах 50-60 м температура воды повышается на 0,1-0,2 °С. Это объясняется притоком транзитных более соленых вод. На севере высокие значения температуры (0,6—0,8 °С) в слое 100—300 м обусловлено притоком теплых атлантических вод из Центрального Арктического бассейна (Добровольский, Залогин, 1982; Дударев и др.. 2016).

3.2.Восточно-Сибирское море

3.2.1. Физико-географическое положение

Восточно-Сибирское море – окраинное шельфовое море Северного Ледовитого океана, ограниченное Новосибирскими островами на западе и островом Врангеля на востоке (Рисунок 3.3). Площадь Восточно-Сибирского моря составляет 913 тыс. км^2, средняя глубина – 54 м. Восточно-Сибирское море свободно сообщается с морем Лаптевых через проливы Санникова, Дмитрия Лаптевы и Этерика, с Чукотским морем – через против Лонга.

Материковая береговая линия протягивается на 3016 км, с островами – на 5918 км (Воробьёв, 1959). Крупнейшие реки, впадающие в море, - Индигирка, Колыма и Алазея; заливы – Колымский, Индигирский, Чаунская губа, Омуляхская губа.



Рисунок 3.3 – Восточно-Сибирское море (Марченко, 2012)

3.2.2. Особенности геолого-тектонического строения

Ввиду недостатка прямых геолого-геофизических данных о строении Восточно-Сибирского моря, представление о его геологической структуре базируется в том числе на данных геологической съемки прилегающей суши и

островов, а также на предположительном сходстве со структурой Чукотского моря, и до сих пор является дискуссионным предметом.

Акватория представляет собой часть Чукотско-Восточно-Сибирского осадочного бассейна, расположенную между Верхояно-Чукотской складчатой областью и срединным массивом Де-Лонга (Рисунок 3.4). В пределах бассейна, охватывающего предгорные и межгорные депрессии, перекрытые преимущественно кайнозойскими осадочными толщами, можно выделить два геологических блока - внутренний Верхояно-Чукотский и внешний Восточно-Сибирский (Виноградов, 1976; Павлидис и др., 1998; и др.).

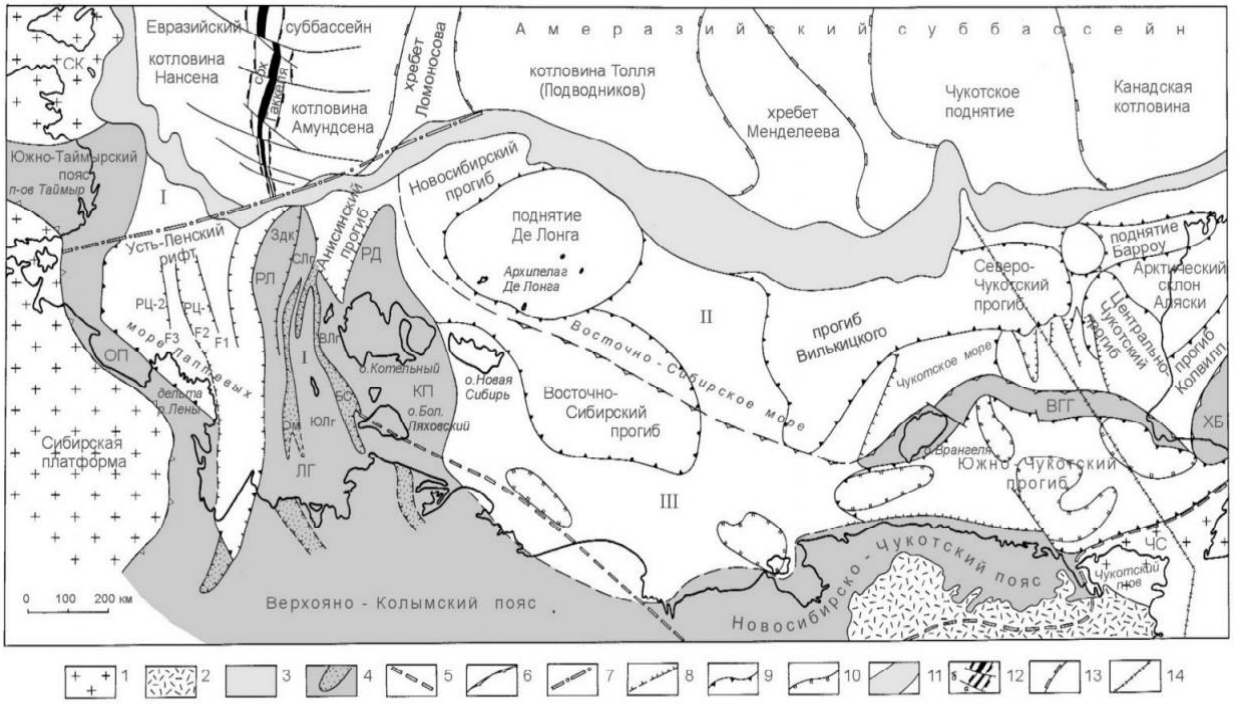


Рисунок 3.4 – Тектоническая схема Восточно-Арктического шельфа и сопредельных областей (Андиева, 2004)

Многие исследователи указывают на тектоническую приуроченность северной части Восточно-Сибирского моря к докембрийской (дорифейской) Гиперборейской платформе (Спижарский., 1958; Каменева, 1975; Хаин и Филатова, 2009). По данным И.С. Грамберга, гиперборейская платформа в пределах шельфа датируется допозднедевонским возрастом. При этом южные и юго-западные обрамляющие районы рассматриваются как зона ослабевания мезозоид Новосибирско-Чукотской складчатой системы. В такой трактовке

предполагается, что южная граница платформы проходит в районе северного побережья острова Врангеля, охватывает острова Де-Лонга и север острова новая Сибирь.

Согласно альтернативному мнению, весь шельф Восточно-Сибирского и Чукотского морей, включая острова Анжу, Врангеля и север Чукотки, представляет собой акваториальное продолжение позднекиммерийских складчатых структур, перекрытых позднемеловым-кайнозойским чехлом (Грамберг и др., 1997).

3.2.3. Гидрологические и гидрохимические характеристики

В Восточно-Сибирском море отмечается значительно меньшее влияние речного стока, чем в море Лаптевых. Тем не менее, он оказывает значительное влияние на гидрологические и гидрохимические характеристики акватории. Суммарный пресноводный приток составляет 329 км^3 год, что в 2.6 раза ниже, чем в море Лаптевых. Пренсоводный баланс в Восточно-Сибирское море также отличается сезонной изменчивостью, более 90% речного стока и атмосферных осадков приходится на летнее время с июня по сентябрь. В зимний период влагообмен с атмосферой и объем речного стока вместе составляют порядка 10% от годового объёма (~100 км^3 атмосферных осадков и ~192 км^3 речного стока) (Антонов, 1976). При этом для Восточно-Сибирского моря характерно большой объем талых вод морских льдов, их вклад оценивается в 960 км^3 ежегодно, что значительно выше, чем для моря Лаптевых (650 км^3) (Кочетов и др., 1994).

Тем не менее, особенности гидрологического и гидрохимического режимов во многом обусловлены его географически «транзитным» положением. Активное влияние вод Арктического бассейна и вод смежных морей – Чукотского и Лаптевых – максимально в летнее время, когда отмечается увеличение притока вод из смежных акваторий (Semiletov et al., 2005; Пипко и др., 2008).

«Транзитное» положение моря определяет и активное влияние атмосферной циркуляции на перемещение и распространение водных масс в Восточно-Сибирском море (Антонов, 1957; Pipko et al., 2011). Акватория занимает положение, разделяющее два основных центра атмосферной циркуляции в Северном Ледовитом океане (арктический максимум и исландский минимум). Под влиянием арктического максимума активное развитие получает антициклонический перенос льдов и вод на акватории. Северо-восточные ветры обуславливают поступлению в восточную часть Восточно-Сибирского моря льдов и вод из арктического бассейна, в юго-восточную часть усиливается приток тихоокеанских вод, перенос распресненного потока на восток Сибирским прибрежным течением ослабевает. При определяющем влиянии Исландского минимума круговорот развит слабо. Ослабевает приток тихоокеанских вод, усиливается перенос трансформированных распресненных вод на восток, что отмечается в Чукотском море (Дударев и др, 2016).

Термохалинная структура Восточно-Сибирского моря обусловлена взаимодействием холодных соленых вод внешнего шельфа с более теплыми и распресненными водами юго-западной части моря, в результате перемешивания которых температура повышается. На мелководных участках в летний период распространено ветровое перемешивание, достигающее в восточной части глубины 10 метров, а в западной – 25 метров. Температура в зоне перемешивания как правило не больше 2-3°С, но в северной части моря она значительно ниже и близка к точке замерзания. Ниже слоя перемешивания ближе ко дну приток соленой и более теплой атлантической воды повышает температуру до 0.1-0.2°С. Самая низкая температура воды в зимний период отмечается на внешнем шельфе, а самая высокая (-0.5÷0°С) в приустьевых районах рек (Никитин, 1976).

Соленость в поверхностном слое увеличивается от юго-запада к северо-востоку (Рисунок 3.5). Зимой и весной рядом с устьями рек Колымы и Индигирки она минимальна (4-5‰), у островов Медвежьих достигает значений

24-26‰ и далее к центру увеличивается до 28-30‰ и на севере - до 31-32‰. В зимний период Восточно-Сибирском море доминируют поверхностная арктическая (-1.5°C; 29.5÷30.5‰) и придонная водные массы (-1.4÷1.8°C; >30‰) из Арктического бассейна. В теплый безледный период в акватории действуют, в дополнение к названным, тихоокеанские (беринговоморские) водные массы (3÷4 °C; 30÷31‰), поступающие через пролив Лонга или вдоль о. Врангеля, и поверхностный распресненные водные массы, (3÷-1.5°C; 2÷28‰), сформированные под влиянием материкового стока и таяния льдов и более характерные для западной части Восточно-Сибирского моря. Летом величины солености на поверхности снижаются до 18-22‰ в прибрежной зоне, 20-22‰ у Медвежьих островов, 24-26‰ на севере у кромки тающих льдов.

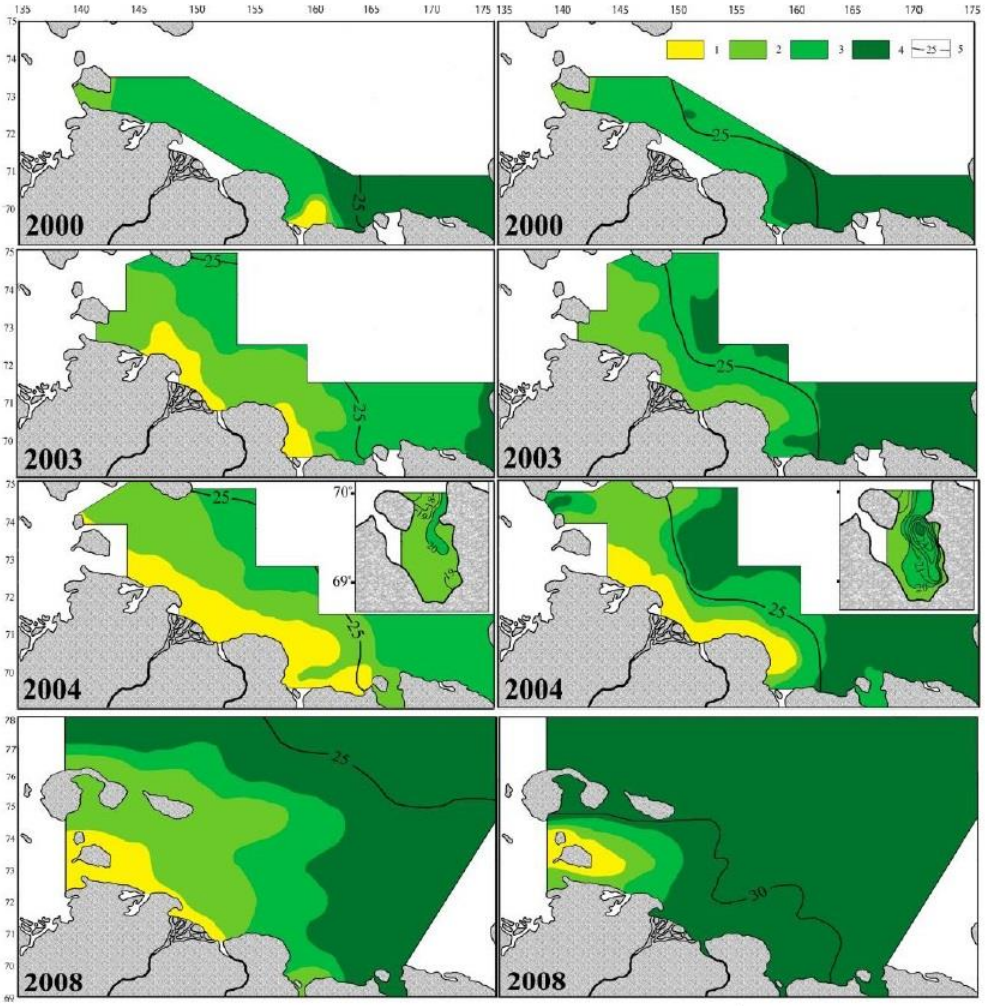


Рисунок 3.5 – Межгодовая изменчивость распределения солености поверхностных (а) и придонных (б) вод Восточно-Сибирского моря (соленость, ‰: 1 - <15, 2 - 15-20, 3 - 20-25, 4 - >25, 5 – среднемноголетнее положение изогалины 25), (Дударев и др., 2016)

В зимнее время соленость на большей акватории увеличивается незначительно. С конца весны и в летний период на безледных участках образуется распресненный слой толщиной 20-25 м, и соленость с глубиной значительно растет. В мелководных районах до глубин 20-25 м распреснена вся водная толща. В более глубоких районах на севере и востоке моря на горизонтах 5-10 м, местами 10-15 м, наблюдается резкий скачок соленость, но далее до дна она увеличивается плавно (Добровольский, Залогин, 1982).

3.3.Очаги фокусированной разгрузки флюидов в морях Восточной Арктики

Многолетние исследования шельфа Восточно-Сибирского арктического шельфа показали, что его значительная часть представляет собой беспрецедентный источник метана в атмосферу региона, по объему эмиссии сопоставимый с вкладом Мирового океана. Было показано, что поверхностные воды морей Восточной Арктики были перенасыщены метаном на большей части акватории в среднем более чем в 8 раз (Рисунок 3.6). В пространственном распределении растворенного метана прослеживались четко очерченные зоны наиболее высоких концентраций метана, превышающие средние на 1-2 порядка (Shakhova et al., 2010).

Географическое положение, геологическая история и особенности седиментации делают моря Восточной Арктики регионом, исключительно благоприятным для накопления в его донных отложениях огромных запасов органического углерода в различных формах. В результате палеогеографических и морфологических трансформаций на Восточно-Сибирском арктическом шельфе были сформированы толщи многолетнемерзлых пород, составляющие около 80% всей существующей субаквальной мерзлоты, а также уникальные скопления мелководных – шельфовых - газгидратов (Криотермия и натуральные газгидраты…, 1987; Romanovskii et al., 2005).

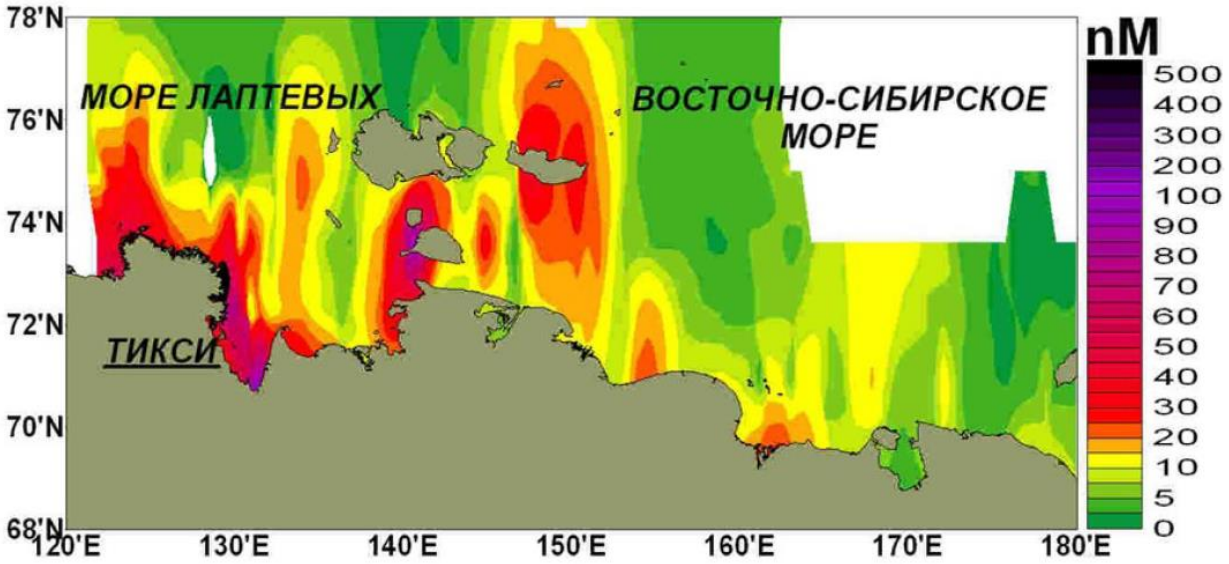


Рисунок 3.6 – Распределение растворенного метана в поверхностном слое воды в МВА (по данным 2003-2007 гг.) (Шахова и Семилетов, 2014)

Исследователи выделяют категорию арктических шельфовых газгидратов в особую группу (Romanovskii et al., 2005; Сергиенко и др., 2012). Шельфовые гидраты не отличаются от гидратов, залегающих под наземными мерзлыми толщами, тогда как океанические газгидраты континентальных аналогов не имеют. Среди ключевых особенностей арктических гидратов – большая плотность пространственного залегания; высокое внутрипоровое насыщение – арктические газгидраты могут занимать от 20% до 100% порового пространства; относительно низкая теплоемкость фазового перехода (в среднем, три раза ниже, чем для океанических) и, соответственно, значительно более высокая чувствительность к изменениям термического режима.

Согласно термобарическим условиям, зона стабильности шельфовых газгидратов формируется вместе с образованием многолетнемерзлых толщ в период время осушения Восточно-Сибирского шельфа. В период трансгрессии, газгидраты переходят в нестационарные термобарические условия, температура увеличивается, что приводит к нарушению стабильности газгидратов (Archer and Buffett, 2005).

В процессе движения газового фронта – скопления свободного газа из дестабилизированных гидратов, находящегося под давлением - формируются каналы для выхода газового флюида (Naudts et al., 2006; Shakhova et al., 2017).

Такие талики могут образовываться в местах истончения или нарушения целостности параллельно залегающих осадков, в тектонически ослабленных районах, в котловинах затопленных термокарстовых депрессий, лагун и озер. Необходимо учитывать также тот факт, что мелководная часть Восточно-Сибирского шельфа играет роль эстуария Великих Сибирских рек, и среднегодовые температуры воды в мелководных районах значительно выше, чем в более глубоководных районах (Шахова, Семилетов, 2014). Отепляющий эффект речного стока также создает благоприятные условия для дальнейшего развития нисходящих таликов. Дополнительное отепляющее воздействие на мерзлые толщи оказывает также и контакт мерзлоты с относительно теплыми водами горизонтов дренажной системы мерзлоты (Хименков, 2005).

Таким образом, в результате многолетних комплексных геофизических, гидрологических и геохимических исследований было установлено, что метан в водную толщу Восточно-Сибирского акртического шельфа поступает из донных резервуаров, при этом тектоническая обстановка оказывает важное, но не ключевое влияние на формирование активных зон газовой эмиссии. Вовлечение метана в современный биогеохимический цикл во многом определяется климатическими и в особенности геологическими факторами, а именно состоянием субаквальной мерзлоты, которая подвержена более значительному изменению термического режима по сравнению с наземной мерзлотой в геологическом масштабе времени (Шахова, Семилетов, 2014).

4. ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ, МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ РАБОТ

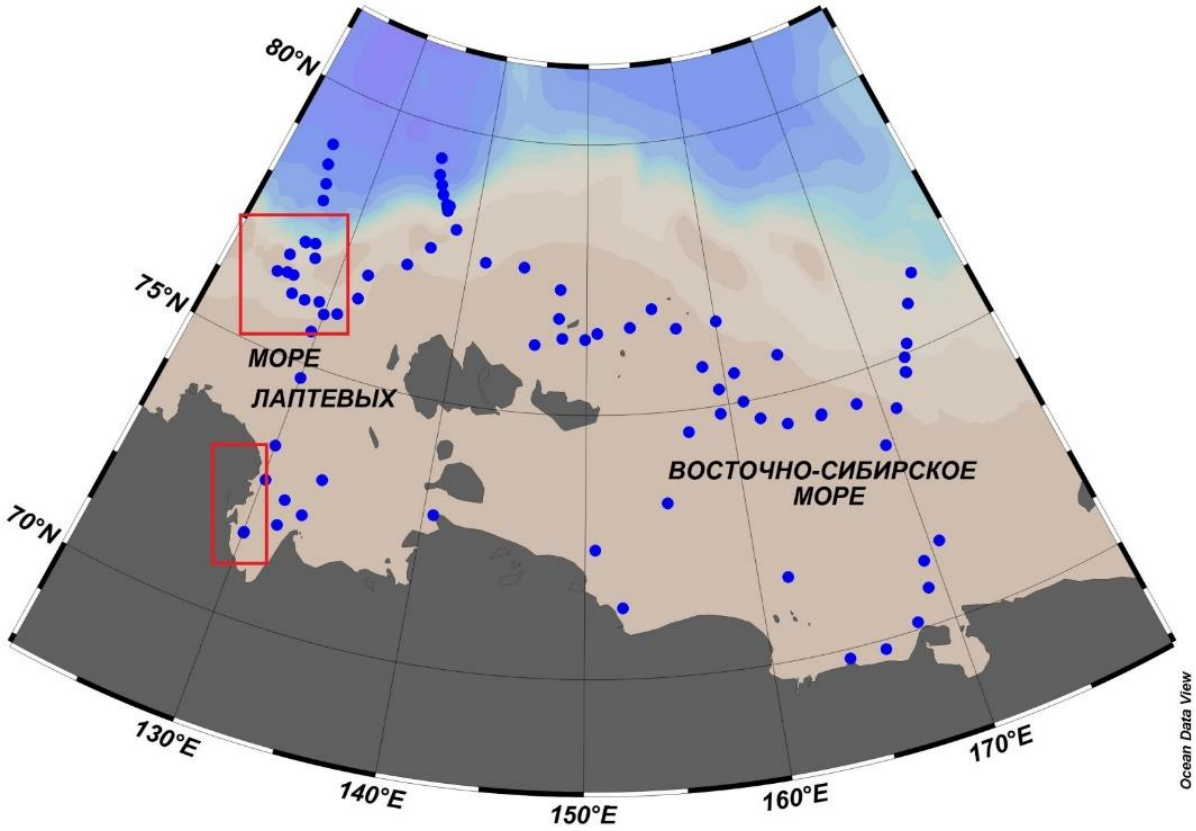
Фактический материал получен в нескольких морских и прибрежно-морских экспедициях, выполненных за период с 2011 по 2017 гг. Образцы для первого этапа исследований (море Лаптевых и Восточно-Сибирское море) были отобраны в международных осенне-летних научно-исследовательских экспедициях 2008 и 2014 гг. (Рисунок 4.1 а). Пробы поверхностных донных осадков лаптевоморского полигона были отобраны в рамках осенне-летней морской научно-исследовательской экспедиции в 2011 г. на НИС «Академик М.А. Лаврентьев» (Рисунок 4.1 б); керн (скважина VD-13 в Ивашкиной лагуне) был получен в зимней прибрежно-морской экспедиции 2013 года (Рисунок 4.1 в). Газогеохимические исследования проводились на материале ОАО «ТомскНИПИнефть». Общий объем образцов донных осадков, исследованных в рамках диссертационной работы, составил 120 проб.

Для отбора образцов поверхностных осадков использовались дночерпатель van Veen и гравитационный пробоотборник GEMAX (трубка Plexiglas, диаметр 90 мм) (Рисунок 4.2 а, б). Исследуемый горизонт 0-5 см. Образцы осадков сразу после отбора были перемещены в пластиковые пакеты и далее хранились в холодильнике при температуре -20°C. Отбор керна из скважины VD-13 осуществлялся с помощью установки разведочного бурения «УРБ-4Т» (Рисунок 4.2 в). Глубина забоя от поверхности дна составила 41.1 м.

Данные по литологическим характеристикам осадков, общему содержанию и изотопному составу органического углерода автором представлены для 83 станций, расположенных в море Лаптевых и Восточно-Сибирском море и охватывающих, таким образом, обширную часть Восточно-Сибирского шельфа. Аналитические исследования проводились автором лично в период прохождения стажировок в Департаменте аналитической химии и наук об окружающей среде Стокгольмского университета. Подготовка образцов и анализы проводились в соответствии с методикой, подробно описанной в

опубликованных работах зарубежных коллег (Vonk et al., 2010; Tesi et al., 2014; Broder et al., 2016). Далее приведено краткое описание выполненных работ.

а)



б)

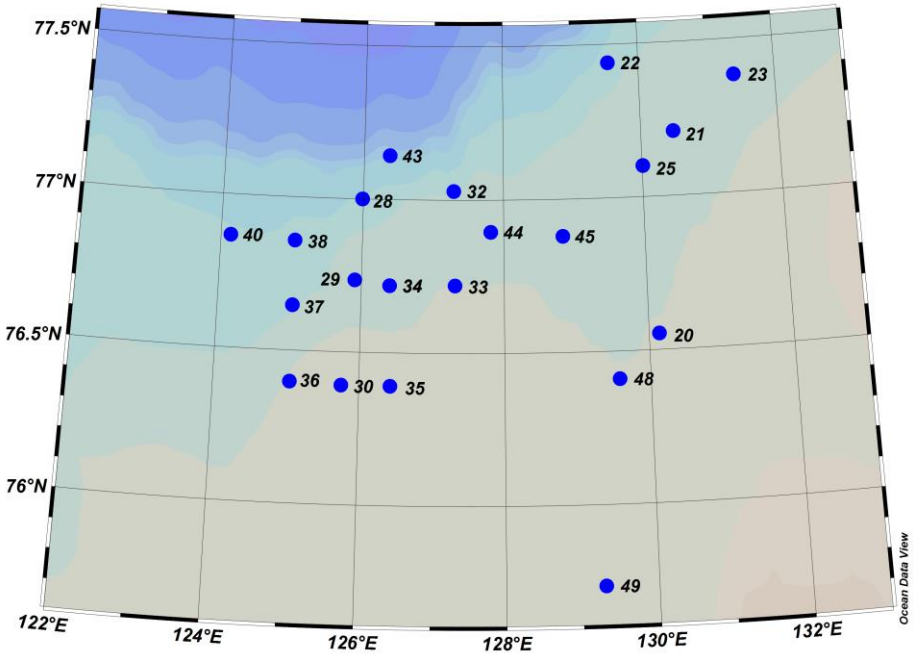


Рисунок 4.1 – Район исследований и расположение океанографических станций: а) район первого этапа исследований – море Лаптевых и Восточно-Сибирское море; б) северный полигон моря Лаптевых – зона разгрузки газовых флюидов

в)

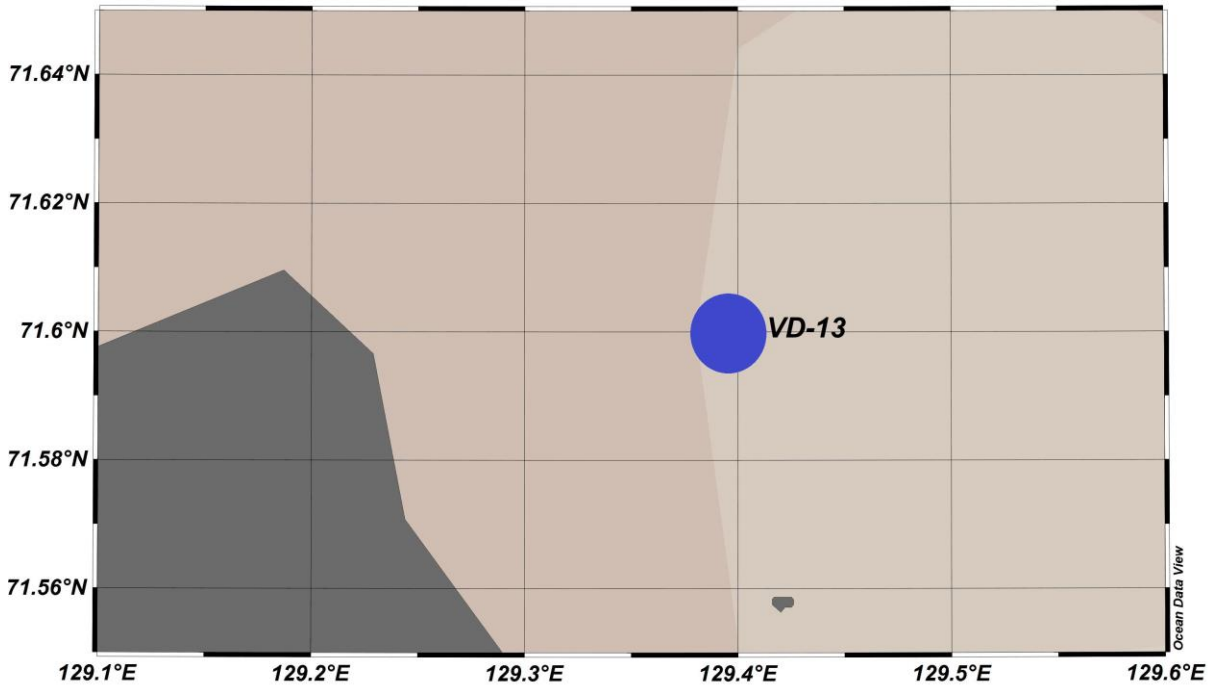


Рисунок 4.1 (продолжение)– Район исследований и расположение океанографических станций: в) – расположение места отбора керна VD-13 в Ивашкиной лагуне (зона разгрузки газовых флюидов)

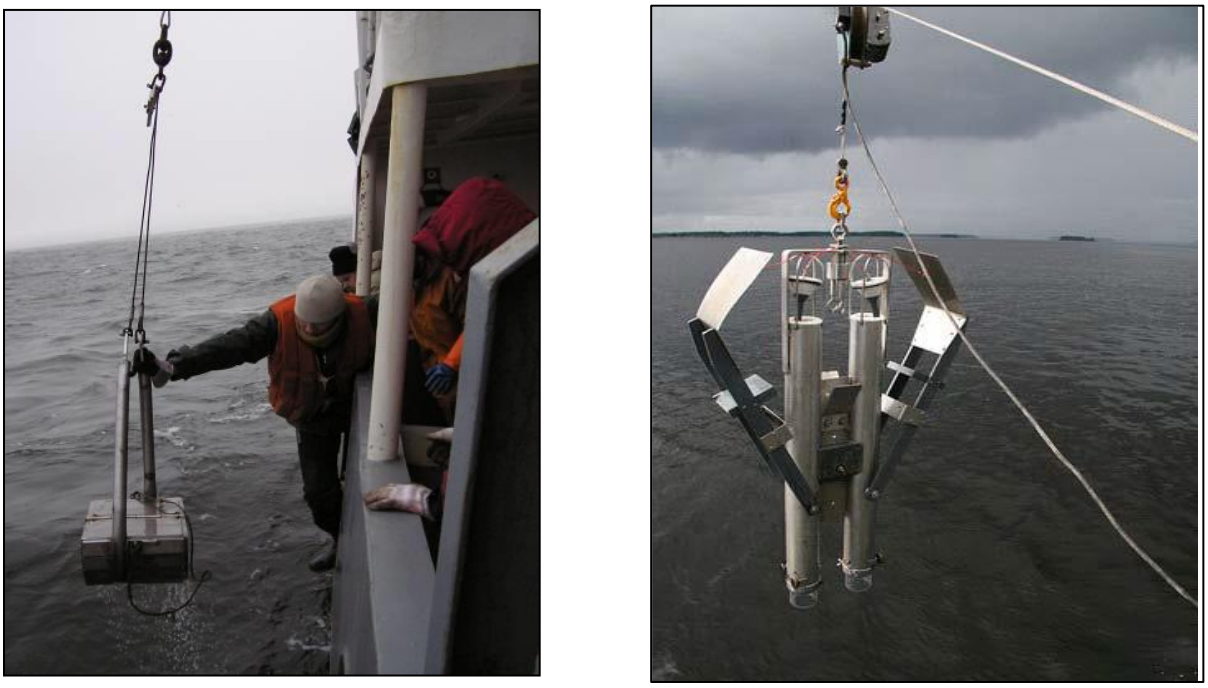


Рисунок 4.2 – Технические средства отбора проб донных осадков: а) дночерпатель типа Van Veen; б) пробоотборник осадков и придонной воды GEMAX



Рисунок 4.2 (продолжение) – Технические средства отбора проб донных осадков:
в) буровая установка «УРБ-4Т»

Определение гранулометрических характеристик производили с использованием лазерного анализатора Malvern Mastersizer 3000, принцип работы которого основан на измерении интенсивности светорассеяния во время прохождения лазерного луча сквозь диспергированные частицы образца. Для каждого образца проводилось не менее 5 измерений. Размерная типизация осадков на данном этапе проводилась на основе трехкомпонентной классификации «песок-алеврит-глина» Ф. Шепарда, где осадки с размером частиц >63 мкм относятся к песчаной фракции, с размером частиц в диапазоне 10-63 мкм - к пелитовому алевриту, в диапазоне 2-10 мкм – к алевритовому пелиту и менее 2 мкм – к пелитовой фракции (Shepard, 1954; MacCave et al., 1995).

Значения удельной площади поверхности частиц $S_{уд}$ были определены с помощью автоматического анализатора удельной поверхности и пористости Micrometrics Gemini VII с применением стандартного метода БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера). Результаты измерения были рассчитаны с точностью 0.1-0.3 $м^2/г$, инструментальная погрешность составила ±1 %. Для контроля достоверности результатов периодически проводились измерения площади материала с заранее известной величиной $S_{уд}$ (21.0±0.75 $м^2/г$), предоставленного компанией Micrometrics.

По результатам первого этапа исследований для выполнения расширенного комплекса анализов молекулярного и изотопного состава органического углерода был выбран представительный полигон на севере моря Лаптевых, пространственно совпадающий с документированной зоной активной разгрузки газовых флюидов (Shakhova et al., 2015). Также на примере керна скважины VD-13, пробуренной в Ивашкиной лагуне, исследовались процессы накопления современных осадков.

Размерный состав осадочного материала для указанных районов изучался на лазерном дифракционном анализаторе «Analysette 22 Fritsch» в лаборатории арктических исследований ТОИ ДВО РАН. Литологическая типизация осадков проводилась на основе трехкомпонентной классификации ТОИ ДВО РАН по соотношению содержания фракций песка (1-0.1 мм), алеврита (0.1-0,01 мм) и пелита (<0,01 мм) (Лихт и др., 1983). Принципы типизации приведены в Таблице 4.1.

Таблица 4.1. Литологическая типизация донных осадков на основе трехкомпонентной классификации (Лихт и др., 1983; Дударев и др., 2016)

Тип осадка	**Содержание размерных фракций, %**		
	1-0,1 мм	**0,1-0,01 мм**	**<0,01 мм**
Песок	70-100	0-30	0-30
Алеврит	0-30	70-100	0-30
Пелит	0-30	0-30	70-100
Миктит	30-40	30-40	30-40
Песок алевритовый	50-70	15-50	0-25
Песок пелитовый	50-70	0-25	15-50
Алеврит песчаный	15-50	50-70	0-25
Алеврит пелитовый	0-25	50-70	15-50
Пелит песчаный	15-50	0-25	50-70
Пелит алевритовый	0-25	15-50	50-70
Миктит песчаный	35-50	0-50	0-50
Миктит алевритовый	0-50	35-50	0-50
Миктит пелитовый	0-50	0-50	35-50

Для проведения анализов образцы размораживали при комнатной температуре в течение суток и далее гомогенизировали. Затем образцы доводили до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 45 °С. Выделение битумоида проводили хлороформом в аппарате Сокслета в течение 14 часов. Далее экстракты концентрировались на роторном испарителе и сушились до постоянного веса.

Общее содержание органического углерода, содержание минерального углерода, содержание легколетучих органических соединений, количество продуктов деструкции биогеополимеров в осадках для образцов, отобранных с лаптевоморского полигона, и для образцов керна VD-13 определяли на пиролизаторе «Rock-Eval 6 Turbo» компании VINCI Technologies. Температурная программа: старт нагрева образца – 300 °С, выдержка 3 мин, далее нагрев до 650 °С со скоростью 25 °С /мин.

Анализ экстрактов проводили методом хромато-масс-спектрометрии на приборе SCION 436 GC TQ фирмы Bruker с использованием кварцевой капиллярной колонки HP-5MS (длина 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина пленки 0.25 мкм). Измерения проводились как по полному ионному току, так и по выбранным ионам (в режимах Scan и SIM), а также в режиме MS-MS на приборе GCMS Agilent 7890B (GC) – Agilent Q-TOF 7200 (MS) (колонка кварцевая капиллярная HP-1MS, длина 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина фазы 0.25 мкм).

Качественный анализ проводился по полученным масс-спектрам соединений. Идентификация компонентов осуществлялась по масс-спектрометрическим библиотекам NIST 14, а также по детальному изучению масс-спектра осколочных и молекулярных ионов с использованием справочной литературы. Определение отдельных соединений (гопены) проодилось с помощью стандартов, предоставленных компанией Chiron.

Относительные концентрации компонентов определяли методом внутренней нормализации по полному ионному току (TIC) делением площади исследуемого пика соединения на сумму площадей всех пиков. В случае малых

площадей пиков по TIC нормировку отдельных соединений проводили делением соответствующих площадей пиков масс-фрагментограммы характерного иона на сумму всех пиков н-алканов по масс-фрагментограмме m/z 57. Воспроизводимость полученных результатов, рассчитанная из параллельных определений, не превышала 5 %.

Определение изотопного состава органического углерода для предварительно декарбонатизированных образцов донных осадков лаптевоморского полигона проводили на изотопном масс-спектрометре DELTA V ADVANTAGE (производитель «Thermo Fisher Scientific»), соединенного с элементным анализатором Flash 2000 при помощи интерфейса ConFlo IV.

Результаты измерений изотопного состава (δ) рассчитывались по формуле:

$$\delta(‰) = \frac{R_x - R_{st}}{R_{st}} \cdot 1000 ,$$

где Rx – отношение тяжелого изотопа углерода к легкому изотопу для измеряемого образца; Rst – отношение тяжелого изотопа углерода к легкому изотопу для измеряемого стандартного образца.

Для каждого анализируемого образца проводилось не менее 3 параллельных измерений. Сходимость между результатами параллельных измерений не превышала 0,2 ‰. Точность измерений контролировалась по международным стандартам NBS-22 и IAEA-CH-7 с заранее известными величинами δ13C.

Анализ газогеохимических данных выполнен в период прохождения автором стажировок в ОАО «ТомскНИПИнефть», а также дополнен опубликованными данными по Восточно-Арктическому региону.

В ходе аналитических работ определяли компонентный состав газа 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. Разделение компонентов в хроматографе происходило на капиллярной колонке PoraPlot Q (50 м·0.32 мм ·10 мкм). Температурный режим зависел от определяемого компонента.

Так, при определении изотопного состава углерода метана режим программирования температуры термостата капиллярной колонки устанавливался следующий: начальная температура программирования 35 °С (изотерма 12 мин.); конечная температура программирования 200 °С (изотерма 10 мин.). Скорость программирования температуры 20°С/мин; температура испарителя 120 °С; скорость газа носителя 2 мл/мин.

Определение величины δ13С отдельного компонента возможно без каких-либо дополнительных операций, если его содержание в газовой смеси составляет 0,1 об. % и более. В нашей работе проводился анализ изотопного состава углерода и водорода метана.

Для каждого анализируемого компонента проводилось не менее 3 параллельных измерений. Результаты считались корректными, если расхождение между параллельными измерениями не превышало 0,3 ‰ для углерода и 5 ‰ для водорода.

Для контроля достоверности результатов измерений периодически анализировали газовые смеси производства AIR LIQUIDE, содержащие метан с известным изотопным составом: Thermo 1.1 High: δ13С vPDB(CH4) = -45,5 ‰; Thermo 1.2 High: δ13С vPDB (CH4) = -24,1 ‰.

5. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДОННЫХ ОСАДКОВ МОРЕЙ ВОСТОЧНОЙ АРКТИКИ

5.1.Литология донных осадков и распределение органического углерода

Для информации о происходящих в настоящее время седиментационных процессах в изучаемом районе, а также для установления общей характеристики донных осадков, были определены гранулометрический состав, удельная площадь поверхности зерен (как фактор, определяющий сорбционную способность осадков), оценено пространственное распределение органического углерода по территории ВСШ и определен изотопный состав $C_{орг}$ (Панова и др., 2017).

Предыдущие исследования литологии донных осадков на Восточно-Сибирском арктическом шельфе отмечали повсеместное доминирование дисперсных осадков на шельфе Восточно-Сибирского моря, обусловленное особенностями рельефа и спецификой материала, поставляемого из терригенной области сноса (Павлидис, 1998; Кошелева, Яшин, 1999). Длительная продолжительность экранирования ледяным покровом и резкая ослабленность волновых процессов привела к формированию крайне выположенного рельефа на внутреннем шельфе. Подобная форма рельефа также нетипична для подобной зоны и является одним из ее отличительных признаков. Другой особенностью являются многочисленные вдольбереговые гряды, осложняющие выровненный рельеф шельфа. Подобная геоморфология также формирует особый гидродинамический режим осадконакопления: продолжительная устойчивая подледная седиментация обеспечивает накопление преимущественно тонкодисперсных осадков вне зависимости от их удаленности от побережья, при этом периодические взмучивания, вызванные волновой деятельностью, приводят к их перераспределению, в том числе азональному (Никифоров, 1985; Дударев, 2016).

Море Лаптевых при этом характеризуется более разнообразным гранулометрическим составом донных осадков: в восточной части в определении состава донных осадков значительную роль играет абразия берегового ледового комплекса - четвертичных отложений Приморской низменности и Новосибирских островов, где прибрежные породы разрушаются в процессе термоабразии и волнового воздействия. В западную часть моря Лаптевых речным стоком выносится преимущественно тонкодисперсный осадочный материал, что отличает распределение осадков в данном районе от типичных приустьевых участков. При этом песчано-алевритовый материал поступает преимущественно за счет термоабразии берегов (Романкевич, Ветров, 2001; Дударев и др., 2006; Shakhova et al., 2017).

Сохранение выдержанности дисперсной структуры донных осадков в море Лаптевых и в Восточно-Сибирском море практически повсеместно свидетельствует об устойчивой «подледной» обстановке осадконакопления (Рисунок 5.1). Зоны наиболее тонкозернистых осадков здесь формируются под влиянием устойчивого гравитационного осаждения дисперсных частиц в стабильных условиях подо льдом, то есть вне зоны действия волновых процессов.

Тем не менее, при общем преобладании илистых осадков на внешнем шельфе отчётливо выделяются азональные песчаные области со средним размером зерен >60 мкм. Такие области сформировались в центральной части моря Лаптевых и к северу от Новосибирских островов, а также на северо-западе Восточно-Сибирского моря (Панова и др., 2017). Образование таких необычных для внешнего арктического шельфа песчаных полей может быть обусловлено несколькими причинами.

Геофизические наблюдения неоднократно регистрировали следы ледовой эрозии как в прибрежной части, так и на внешнем шельфе ВСШ (Barnes et al., 1982; Лисицын, 1994; Shakhova et al., 2017). Вопрос о времени появления обнаруженных экзарационных борозд остается дискуссионным. Более того, в районе архипелага Де Лонга обнаружена впадина, происхождение которой

ассоциируется с выпахиванием килем покровного ледника примерно 50-70 тыс. лет назад (O'Regan et al., 2017).

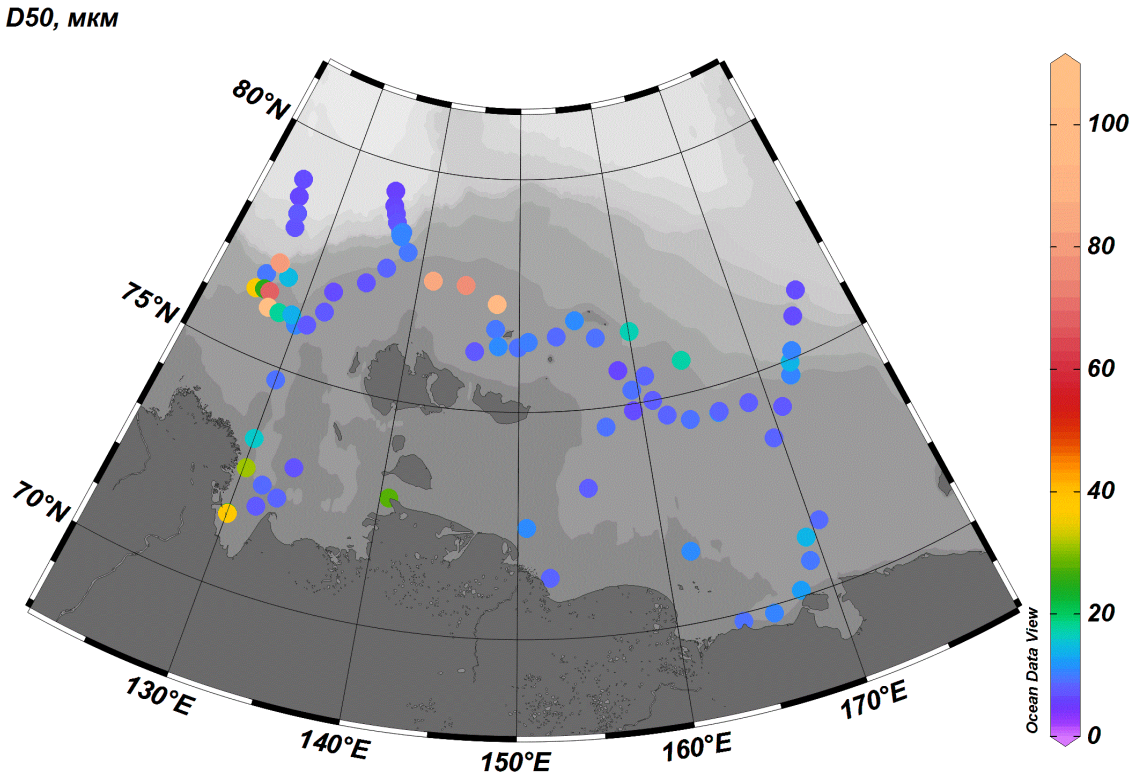


Рисунок 5.1 – Распределение донных осадков по медианному размеру зерен – D50, мкм

В то же время существуют свидетельства современного происхождения борозд выпахивания в районе исследований. Так, например, в научно-исследовательской экспедиции ТПУ, выполненной на НИС Академик Лаврентьев в сентябре 2016г в море Лаптевых, в районе изобат 60-70 м были обнаружены айсберги, способные выпахивать поверхностный донный слой. Из этого следует, что процессы ледовой экзарации в ВСШ и на прилежащем материковом склоне могут происходить как в наше время, так и в прошлом. О масштабах современного ледового выпахивания свидетельствуют размеры борозд, протягивающихся на десятки километров, шириной до нескольких десятков метров и значительной глубиной выпахивания дна (до 10 м), что в свою очередь может приводить к ускорению процессов массированной разгрузки пузырькового метана из донных осадков в водную толщу-атмосферу (Shakhova et al., 2017). Из этого следует, что выделенные нами азональные

песчаные области могут быть как следствием современной ледовой эрозии, так и комбинации ледового выпахивания с фактором пузырькового вымывания тонкой фракции осадков. Современный генезис борозд может объяснить «свежую» литологическую структуру поверхностных осадков, еще не перекрытых дисперсным материалом.

Кроме того, зафиксированные в рассматриваемом интервале глубин многочисленные вертикальные потоки газов (Сергиенко и др., 2012; Shakhova et al., 2016, 2017) могут служить фактором, ответственным за “вымывание” тонкой фракции поверхностных осадков. Здесь необходимо отметить, что песчаное поле в центральной части моря Лаптевых пространственно совпадает с районом активной разгрузки газовых флюидов (Shakhova et al., 2015), при этом к северу от Новосибирских островов такие выходы газов не были обнаружены (Рисунок 5.2).

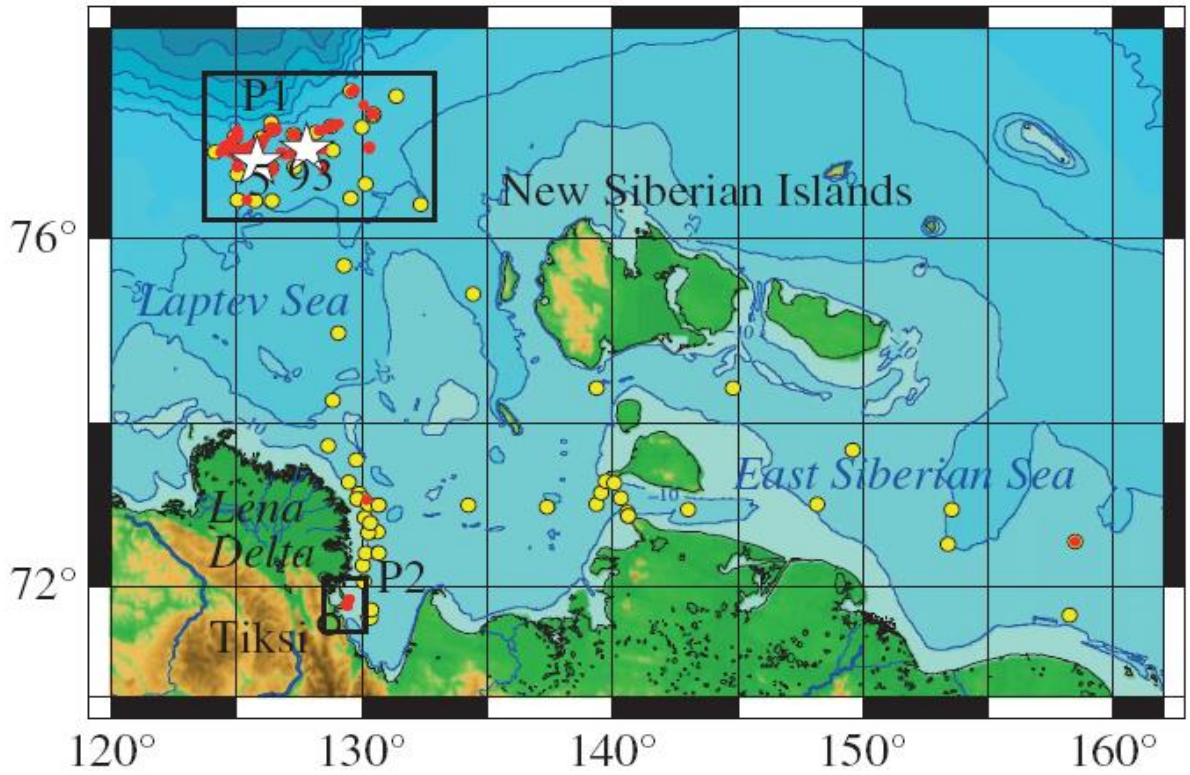


Рисунок 5.2 – Районы документированной разгрузки газовых флюидов по данным (Shakhova et al., 2015). Активные зоны газопроявлений выделены черными прямоугольниками

Из вышеизложенного следует, что наиболее объективным будет рассматривать совокупное действие одновременно нескольких факторов, приводящих к формированию донных осадков неоднородного гранулометрического состава: в их числе может быть и интенсивный вынос дисперсного материала газовыми потоками на западе, и процессы современной и палеоэкзарации на северном полигоне в море Лаптевых (Shakhova et al., 2015).

Однако остается открытым вопрос о природе поверхностных песчаных осадков, обнаруженных к северу от Новосибирских островов на глубинах более 200 м (станции SW-16 и SW-17), где экзарационный механизм за счет современного дрейфа айсбергов представляется нереалистичным по той причине, что толщина айсбергов, образованных на близлежащих арктических островах, как правило, не превышает 100 метров. Происхождение этой песчаной аномалии может быть связано с термоабразией ледового комплекса северного побережья Новосибирских островов или с разгрузкой подземных надмерзлотных вод.

Значения удельной площади поверхности $S_{уд}$ устойчиво коррелируют с гранулометрическими характеристиками осадков (Рисунок 5.3). Среднее значение $S_{уд}$ для образцов с внутреннего шельфа составляет 26,7 $м^2/г$, варьируясь в широком диапазоне от 6,62 $м^2/г$ до 41,5 $м^2/г$; для осадков на внутреннем шельфе среднее значение равно 24,7 $м^2/г$ (мин. 12 $м^2/г$, макс. 37,2 $м^2/г$). Наиболее низкие значения $S_{уд}$ на внешнем шельфе характерны для выделенных азональных областей. Преобладание песчаных осадков здесь снижает значение $S_{уд}$ до <10 $м^2/г$, в то время как глинистые осадки характеризуются значениями $S_{уд}$ >25 $м^2/г$. Выявленный спектр изменчивости согласуется с результатами других исследований литологических характеристик донных осадков прибрежных областей (Tesi et al., 2014; Hedges and Keil, 1995; Bergamaschi et al., 1995; Goñi et al., 2013).

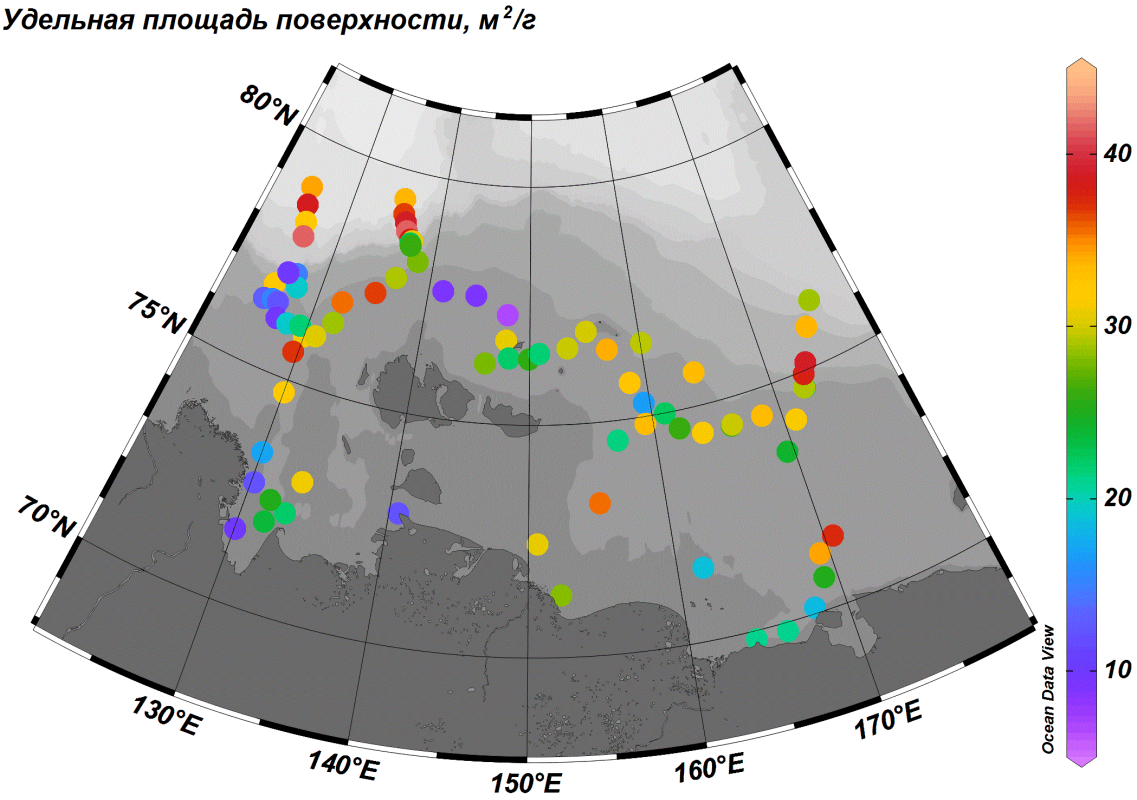


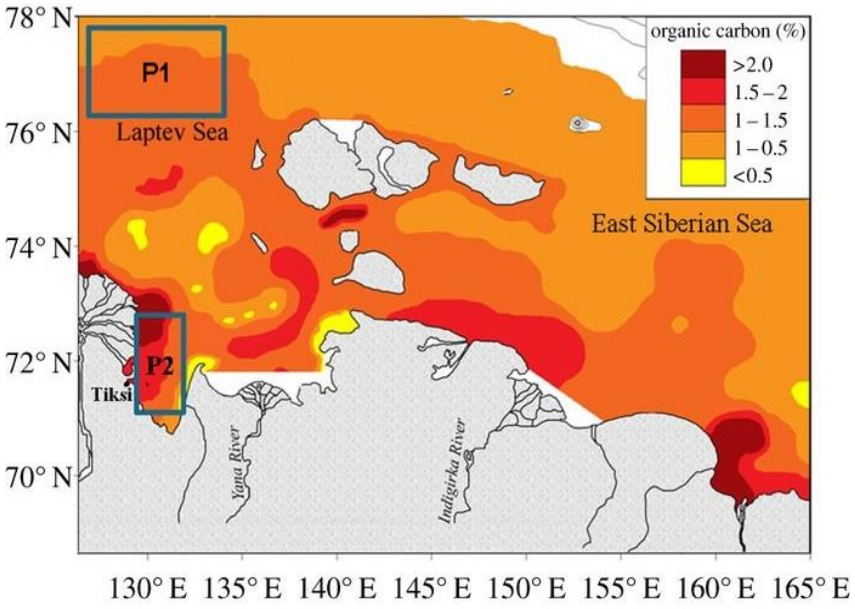
Рисунок 5.3 – Распределение донных осадков по величине удельной площади поверхности, м^2/г

Картина распределения $C_{орг}$ в поверхностных донных осадках построенная с учетом результатов, полученных на внешнем шельфе в 2014 году дополняет результаты предыдущих исследований (Shakhova et al., 2017; Дударев и др., 2006, 2016) (Рисунок 5.4 а, б).

Общее содержание $C_{орг}$ в донных осадках исследуемого региона изменяется от минимальных значений (0,27%) в северо-восточной части моря Лаптевых до самых высоких концентраций в заливе Буор-Хая, а также области на северо-восточной окраине Восточно-Сибирского моря (2,15%). Увеличенные концентрации $C_{орг}$ наблюдаются в прибрежной части и географически приурочены к эрозионным берегам сложенным ледовым комплексом и дельтам рек, где значимую роль играет береговая эрозия, изученная на примере авандельты реки Лены (Григорьев, 2008). Содержание $C_{орг}$ повышается в зонах присутствия дисперсных осадков, но прямая корреляция прослеживается не везде. Так, осадки в районе губы Буор-Хая характеризуются относительно высоким содержанием $C_{орг}$ и разнообразным фракционным составом, что

объясняется действием различных литодинамических обстановок: эрозионно-аккумулятивной террасы и аккумулятивной ее подножья. Более подробная информация о литодинамических особенностях этого района Восточно-Сибирского арктического шельфа представлена в работах А.Н. Чаркина (Charkin et al., 2011) и E. Karlsson (Karlsson et al., 2011).

а)



б)

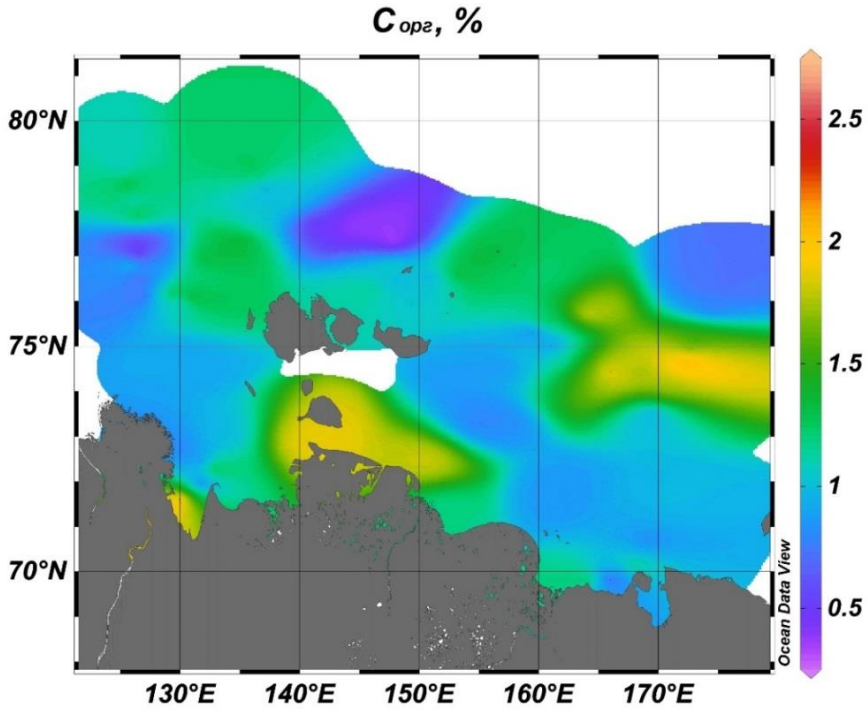


Рисунок 5.4 – Пространственное распределение содержания Сорг на территории ВСШ (%): а) карта, опубликованная у Шаховой и др. (Shakhova et al., 2015); б) карта по данным автора

Повышение концентраций $C_{орг}$ также документировано в восточной части Восточно-Сибирского моря, что объясняется высокой продуктивностью трансформированных вод тихоокеанского происхождения (Semiletov et al., 2005; Anderson et al., 2011).

Сохранность органического вещества (ОВ) в осадках контролируется целым рядом факторов, среди которых - первичная продуктивность района, продолжительность нахождения в окислительных условиях, активность бентоса. Одним из наиболее широко применяемых методов для изучения механизмов «загрузки» осадков ОВ является определение отношения количества органического материала к их физическим характеристикам (Hedges, Keil, 1995; Keil, Mayer, 2014). Так, отношение общего содержания $C_{орг}$ к Syд является параметром, позволяющим установить концентрацию органического углерода на единицу площади поверхности частицы, или, другими словами, оценить общую «загрузку» осадков ОВ в различных условиях осадконакопления (Blair, Aller, 2012; Mayer, 1994; Keil et al., 1994).

Принято считать, что значения данного коэффициента для осадков прибрежных фаций варьируются в пределах 0,5-1,0 мг$C_{орг}$/м^2 (Mayer, 1994). В случае, когда значения существенно отличаются от указанного диапазона, это может свидетельствовать о высоких скоростях седиментации, что приводит к сокращению времени экспозиции ОВ в аэробной обстановке седиментации, когда время взаимодействия органики и кислорода минимально (>>1 мг$C_{орг}$/м^2), или о глубоководных условиях осадконакопления с более продолжительным периодом нахождения в окислительных условиях (<<0,5 мг$C_{орг}$/м^2) (Broder et a., 2016; Keil et al., 1994).

Применительно к нашему региону, на большей части акватории значения коэффициента изменяются в пределах 0,3-0,7 мг$C_{орг}$/м^2 (Рисунок 5.5), что типично для континентальных склонов. Наиболее низкие коэффициенты отмечаются на глубоководных станциях, при этом в северо-восточной части Восточно-Сибирского моря и в центральной части моря Лаптевых наблюдается некоторое увеличение коэффициента, что можно объяснить увеличенным

содержанием $C_{орг}$ вследствие влияния высокопродуктивных тихоокеанских вод, и низким значением $S_{уд}$, обусловленным вымыванием легкой фракции осадков пузырьковым потоком, соответственно.

На внутреннем шельфе, в районе авандельты реки Лены, отмечается резкое возрастание углеродной загрузки до 2,2 мг $C_{орг}/м^2$. Этот район характеризуется разнородным литологическим составом, обусловленным действием различных литодинамических обстановок. Высокие значения коэффициента углеродной загрузки здесь являются результатом интенсивного экспорта наземного ОВ в результате береговой эрозии и речного стока (Charkin et al., 2011; Karlsson et al., 2011; Semiletov et al., 2011) и седиментации в условиях пониженного содержания кислорода в придонных водах (Савельева и д., 2010), что, в свою очередь, вызвано потреблением кислорода на окисление ОВ. Согласно существующим оценкам, количество взвешенного $C_{орг}$, выносимого рекой Леной за год, может достигать 0,38 $*10^{12}$ г, что во много раз меньше вклада эрозионного $C_{орг}$ (Григорьев, 2008).

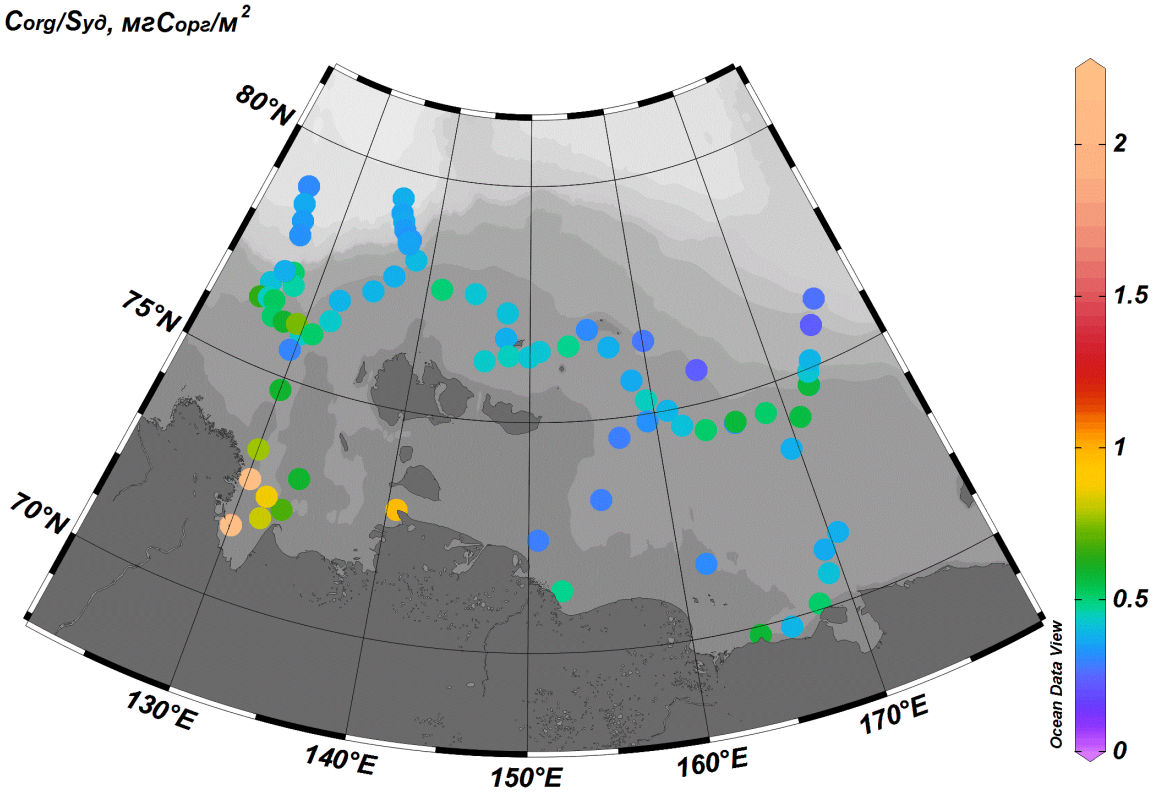


Рисунок 5.5 – Распределение величины загрузки органическим углеродом донных осадков ($C_{орг}/S_{уд}$), мгСорг/м^2

Для уточнения вклада различных источников в состав органического углерода донных осадков на территории шельфа морей Лаптевых и Восточно-Сибирского был оценен его изотопный состав ($\delta^{13}C_{орг}$). Данные по изотопному составу углерода для ряда образцов были получены лично автором, а также заимствованы из опубликованных работ (Tesi et al., 20144 Broder et al., 2016; Karlsson et al., 2011). Значения варьировались в пределах -27,4 ‰ и -20,85 ‰, демонстрируя ожидаемый тренд обогащения стабильным изотопом углерода по мере удаления от береговой линии и увеличения влияния автохтонной – морской – компоненты органического вещества (Рисунок 5.6). 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).

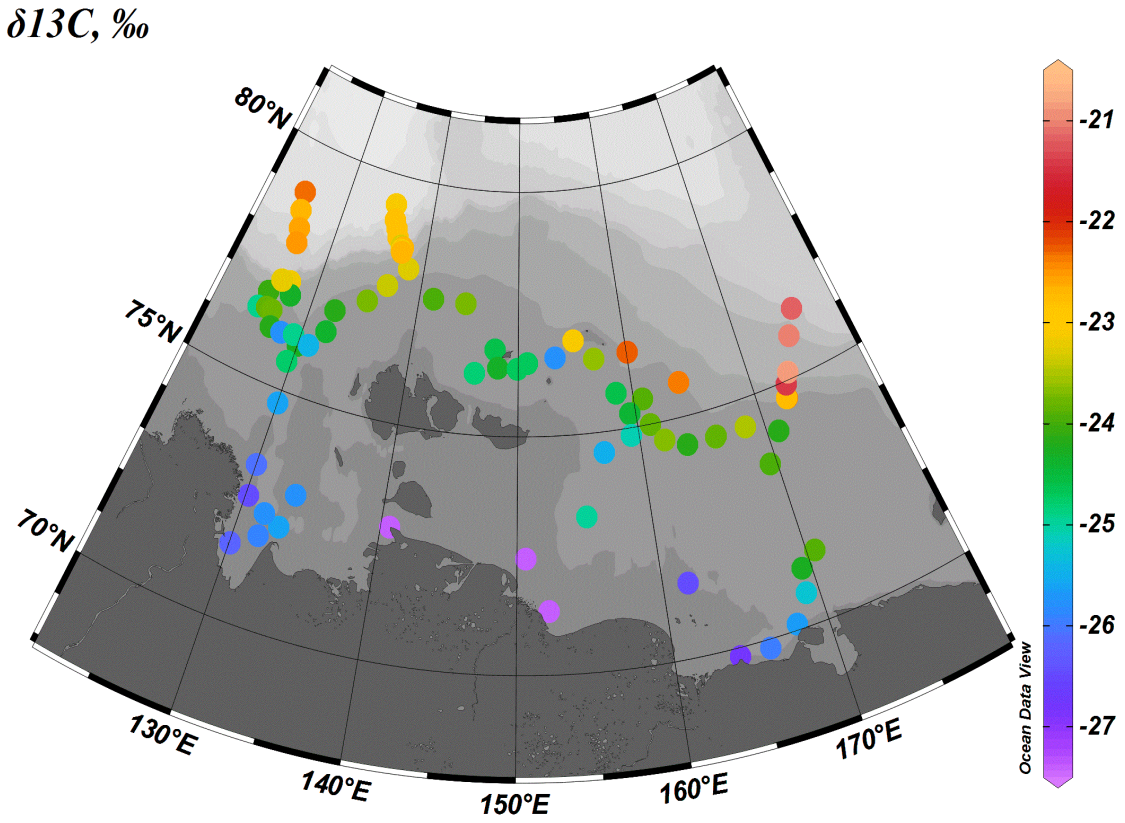


Рисунок 5.6 – Изотопный состав органического углерода донных осадков ($\delta^{13}C$, ‰)

Сравнение данных по изотопному составу углерода и параметру $C_{орг}$ /$S_{уд}$ позволяет отметить тенденцию относительно равномерного замещения терригенного органического углерода морским веществом с увеличением расстояния от берега: величина $C_{орг}$ /$S_{уд}$ для исследованных образцов меняется в небольших пределах, тогда как доля тяжелого изотопа в составе $C_{орг}$ увеличивается значительно.

5.2.Молекулярный и изотопный состав органического вещества донных осадков (северный полигон моря Лаптевых)

5.2.1. Литологическая характеристика осадков и содержание органического углерода

Для выявления особенностей молекулярного и изотопного состава органической компоненты поверхностных донных осадков был выбран представительный полигон на внешнем шельфе в северной части моря Лаптевых (Рисунок 5.7). В пределах данного участка ранее были документированы интенсивные выбросы пузырькового метана, спровоцированные деградацией подводной мерзлоты (Shakhova et al., 2015), а в результате первого этапа наших исследований, описанных выше, была также установлена азональность литологической структуры осадков.

Для более подробного исследования особенностей ОВ в указанном районе были изучены образцы, полученные сотрудниками лаборатории арктических исследований ТОИ ДВО РАН в летне-осенней морской экспедиции 2011 года.

В Таблице 5.1 приведены данные по литологической типизации осадков лаптевоморского полигона, а также добавлены данные по общему содержанию органического углерода, рассчитанному по результатам пиролитического исследования образцов (Rock-Eval).

Донные осадки исследуемого района представлены несколькими различными типами. Как было отмечено ранее, характерной особенностью данного полигона представляется присутствие ореолов песчаных осадков (песок пелитовый и алевритовый), пелита песчаного, а также миктита песчаного и пелитового среди дисперсных осадков (Рисунок 5.8а). Возможные причины формирования такой литологической структуры были рассмотрены ранее.

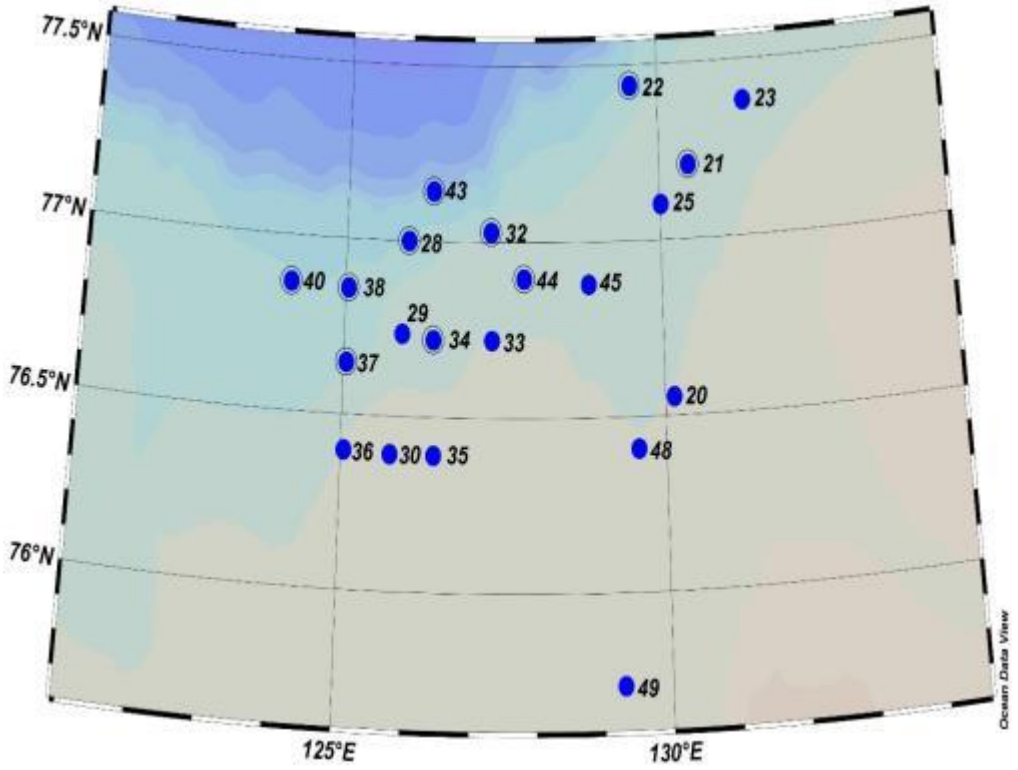


Рисунок 5.7 – Расположение океанографических станций северного полигона моря Лаптевых. Черным цветом обведены станции, где была отмечена наиболее интенсивная разгрузка газовых флюидов

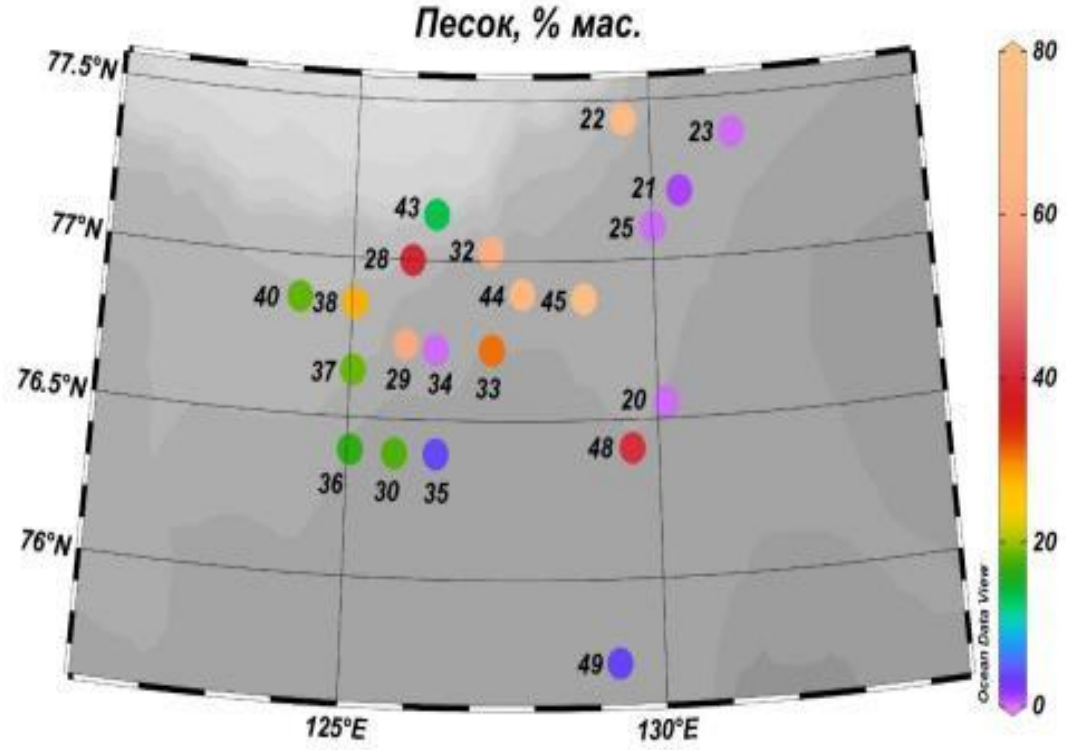
Для полигона в целом характерны невысокие концентрации $C_{орг}$ в диапазоне 0.31 – 1.09, % мас. (Рисунок 5.8б). Наибольшие значения приурочены к юго-восточной части, расположенной ближе к зоне влияния материкового стока. Минимальные содержания $C_{орг}$ прослеживаются вдоль материкового склона на глубинах более 90 м.

Таблица 5.1 – Литологическая типизация осадков лаптевоморского полигона; среднее содержание органического углерода в образцах

№ образца	Песок, % мас.	Алеврит, % мас.	Пелит, % мас.	Тип осадка	TOC, % мас.
20	0,00	25,53	74,47	пелит	1,01
21	0,99	27,38	71,63	пелит	0,82
22	68,35	11,71	19,94	песок пелитовый	0,34
23	0,00	29,69	70,31	пелит	0,84
25	0,00	33,04	66,96	пелит алевритовый	0,59
28	39,87	20,43	39,70	миктит песчаный	0,38
29	58,69	11,59	29,72	песок пелитовый	0,69
30	17,57	19,22	63,21	пелит песчаный	0,54
32	60,72	9,27	30,01	песок пелитовый	0,49
33	30,74	18,90	50,36	пелит песчаный	1,09
34	0,00	14,73	85,27	пелит	0,94
35	3,68	20,25	76,07	пелит	0,46
36	16,45	50,00	33,55	алеврит пелитовый	0,91
37	18,52	14,55	66,93	пелит песчаный	0,71
38	27,70	17,57	54,73	пелит песчаный	0,51
40	18,22	27,61	54,17	пелит алевритовый	0,62
43	13,27	38,84	47,89	миктит алевритовый	0,31
44	66,69	15,40	17,91	песок алевритовый	0,35
45	70,50	8,84	20,66	песок	0,84
48	40,98	13,99	45,03	миктит пелитовый	0,86
49	3,40	30,07	66,53	пелит алевритовый	0,88

В пробах была проанализирована взаимосвязь содержания $C_{орг}$ с долей пелитовой фракции в осадках. На Рисунке 5.9 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 $C_{орг}$ на поверхности частиц в активных «газовых» зонах, в то время как для «фоновых» станций характерна неустойчивая аккумуляция и сложная литодинамика среды осадконакопления.

а)



б)

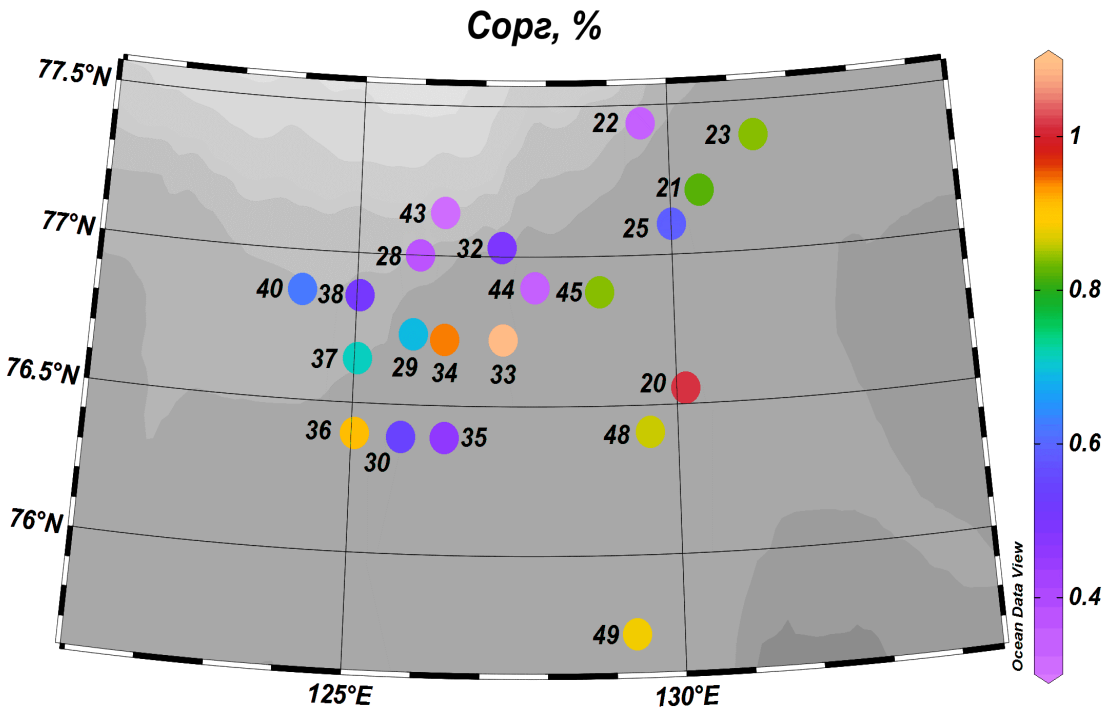


Рисунок 5.8 – Содержание а) песчаной фракции б) $C_{орг}$ в донных осадках исследуемого полигона

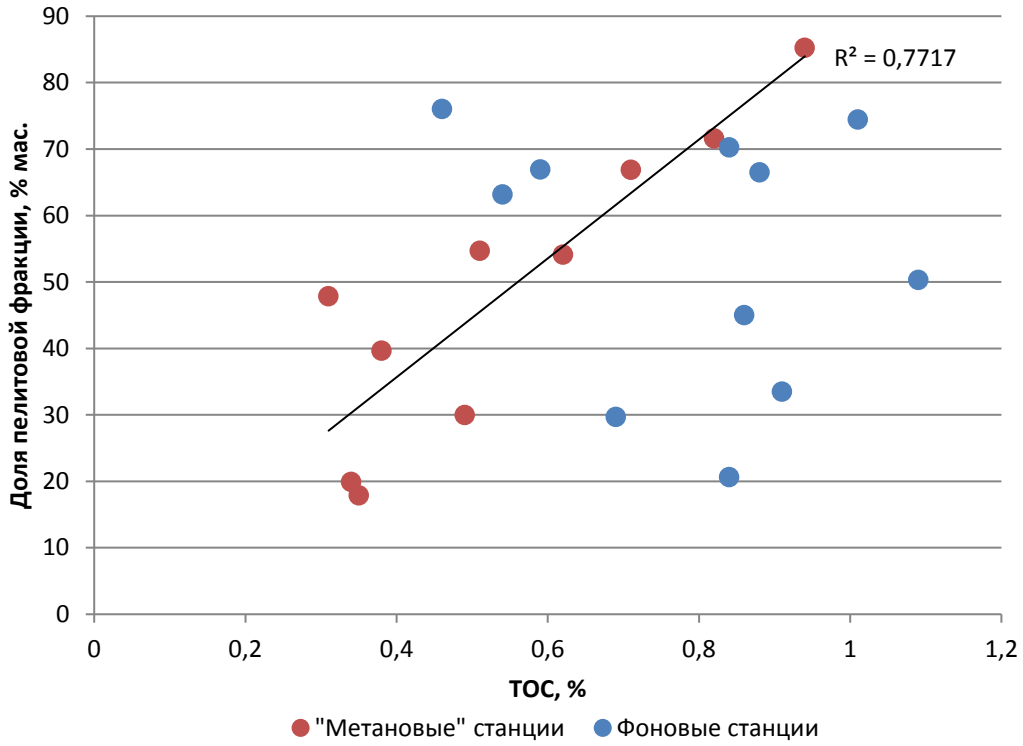


Рисунок 5.9 – Зависимость содержания органического углерода от доли пелитовой фракции в донных осадках

5.2.2. Пиролитический анализ по технологии Rock-Eval

Традиционно пиролитический анализ Rock Eval применяется в нефтяной геологии для оценки генерационного потенциала нефтематеринских пород. Тем не менее, в последние годы все чаще метод стал использоваться и для исследования незрелого ОВ в современных осадках и почвах (Disnar et al., 2003; Меленевский и др., 2011). Пиролиз незрелого ОВ представляет собой сложный процесс, включающий в себя несколько стадий термодеструкции отдельных его компонентов с различными химическими свойствами и термической устойчивостью, потому пиролитические исследования современных осадков могут быть использованы в качестве инструмента для оценки диагенетической преобразованности вещества.

В Таблице 5.2 приведены основные параметры, рассчитанные по данным пиролитического анализа Rock-Eval, а также данные изотопного анализа δ13C.

Таблица 5.2 – Данные пиролитического анализа Rock-Eval и изотопного анализа донных осадков для северного полигона моря Лаптевых

№ образца	Параметры Rock-Eval								$\delta^{13}C$, ‰
	TOC*, % мас.	S1, мг/г	S2, мг/г	HI, мг/г	OI, мг/г	T_{max}	MinC, %мас.	ИДЗ	
20	1,01	0,23	0,82	81	191	339	0,18	0,44	-23,7
21	0,82	0,17	0,65	79	187	341	0,14	0,42	-24,1
22	0,34	0,09	0,39	115	203	344	0,07	0,36	-24,4
23	0,84	0,2	0,72	86	183	335	0,16	0,42	-24,3
25	0,59	0,14	0,49	83	195	340	0,12	0,44	-24,3
28	0,38	0,08	0,34	89	279	344	0,09	0,38	-24,5
29	0,69	0,16	0,58	84	209	341	0,12	0,43	-25,2
30	0,54	0,12	0,45	83	206	335	0,10	0,43	-23,8
32	0,49	0,12	0,45	92	206	336	0,10	0,42	-24,4
33	1,09	0,23	0,85	78	216	332	0,20	0,45	-23,2
34	0,94	0,21	0,83	88	209	338	0,16	0,41	-23,4
35	0,46	0,11	0,43	93	196	340	0,08	0,41	-23,0
36	0,91	0,2	0,76	84	200	347	0,16	0,42	-24,5
37	0,71	0,16	0,62	87	194	334	0,15	0,42	-24,6
38	0,51	0,11	0,46	90	225	343	0,12	0,40	-24,6
40	0,62	0,14	0,52	84	210	344	0,15	0,42	-24,2
43	0,31	0,07	0,36	116	226	362	0,08	0,34	-25,2
44	0,35	0,1	0,43	123	194	337	0,06	0,38	-25,5
45	0,84	0,19	0,8	95	206	336	0,17	0,41	-24,5
48	0,86	0,22	1,02	119	185	339	0,16	0,39	-24,3
49	0,88	0,17	0,72	82	206	361	0,14	0,39	-24,9
* в настоящей работе величина TOC, % мас. эквивалентна величине $C_{орг}$, % мас.									

Пик S1 (мг/г) показывает количество летучих органических соединений, уже присутствующих в образце. Пик S2 характеризует количество углеводородов, генерируемых в результате термической деструкции керогена в процессе их нагрева до 550°C; при температуре Tmax отмечается максимальная скорость выхода углеводородов.

Величина водородного индекса HI характеризует водородонасыщенность ОВ и отражает долю алифатической составляющей в структуре ОВ. Штейн и Макдональд в своей работе отмечают, что для незрелых осадков значения параметра HI маркируют генетическую принадлежность ОВ так же, как для зрелой органики данный параметр указывает на тип керогена (Тиссо и Вельте, 1984; Stein and Macdonald, 2004). Так, значения HI <100 мг/г вкупе с высоким кислородным индексом OI свидетельствуют о преимущественно терригенном глубоко окисленном ОВ (гумусовое вещество, кероген III типа), в то время как высокие значения (от 300 до 800) типичны для морского генезиса и преобладания восстановительных условий (сапропелевое вещество кероген I и II типа) (Рисунок 5.10а).

Для ОВ современных осадков Tmax, как правило, составляет <425°C. Сопоставление значений Tmax и индекса HI также позволяет получить информацию о составе ОВ (Рисунок 5.10б).

Результаты исследования образцов лаптевоморского полигона указывают на доминирование вклада терригенной материала в состав ОВ осадков (Рисунок 5.10в). Лишь отдельные образцы характеризуются незначительно повышенными значениями индекса HI (>100), что указывает на присутствие морской компоненты в составе ОВ. Соотнесение Tmax и HI также выявило бесспорное преобладание окислительных (континентальных) условий осадконакопления ОВ (Рисунок 5.10г).

В. Н. Меленевский в своей работе (Меленевский и др., 2011) указывает на то, что при исследовании современных осадков с незрелым ОВ традиционный интерпретационный подход, принятый при нефтегеологическом анализе Rock Eval, меняется. Пирограммы отражают целый ряд компонентов ОВ современных осадков – от остатков организмов до био- и геополимеров, содержание которых зависит от степени диагенетической преобразованности ОВ. Так, он отмечает, что при увеличении содержания в ОВ лабильных соединений, будет уменьшаться Tmax; соответственно, рост Tmax сопровождает увеличение степени аэробного и анаэробного окисления ОВ.

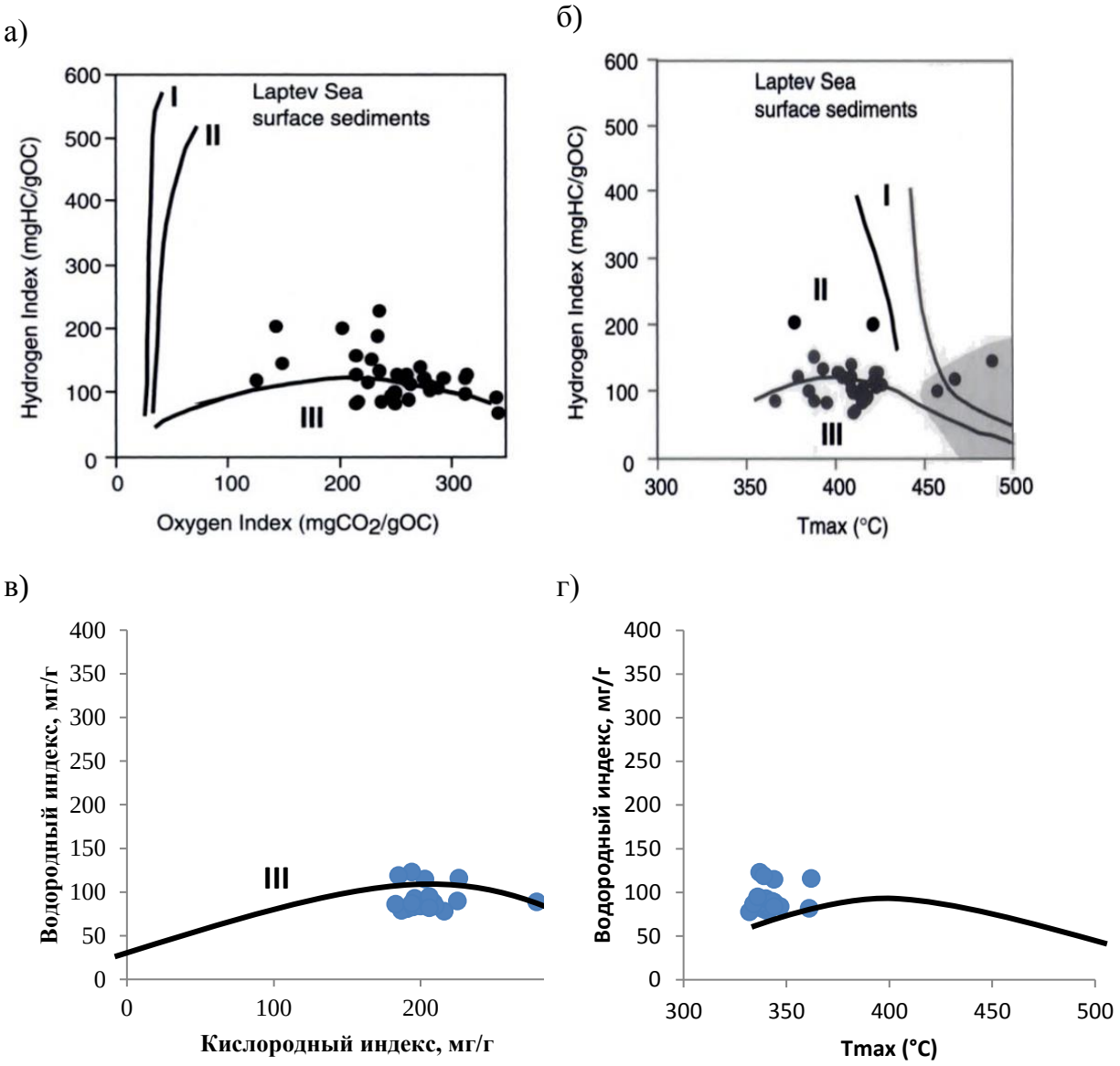


Рисунок 5.10 – Результаты пиролитического анализа образцов поверхностных донных осадков (Rock Eval): зависимость водородного индекса HI от кислородного индекса OI (а, в), от Tmax (б, г). а), б) данные, опубликованные у (Stein and Macdonald, 2004); в), г) данные автора

Зарубежные исследователи (Disnar et al., 2003) отмечают, что диапазон низких значений Tmax (320-390°C) с большей доли вероятности соответствует термодеструкции исходных биологических компонентов таких как полисахариды и лигнин. В образцах нашего исследования Tmax не превышала 362°C (Рисунок 5.11; Таблица 5.2).

Был рассчитан индекс диагенетической преобразованности (ИДЗ) как отношение количества углеводородов, выделившихся в процессе пиролиза до

380°C, к общему количеству выделившихся углеводородов (Меленевский, 2017). Меньшей величине ИДЗ отвечает большая степень диагенетической преобразованности.

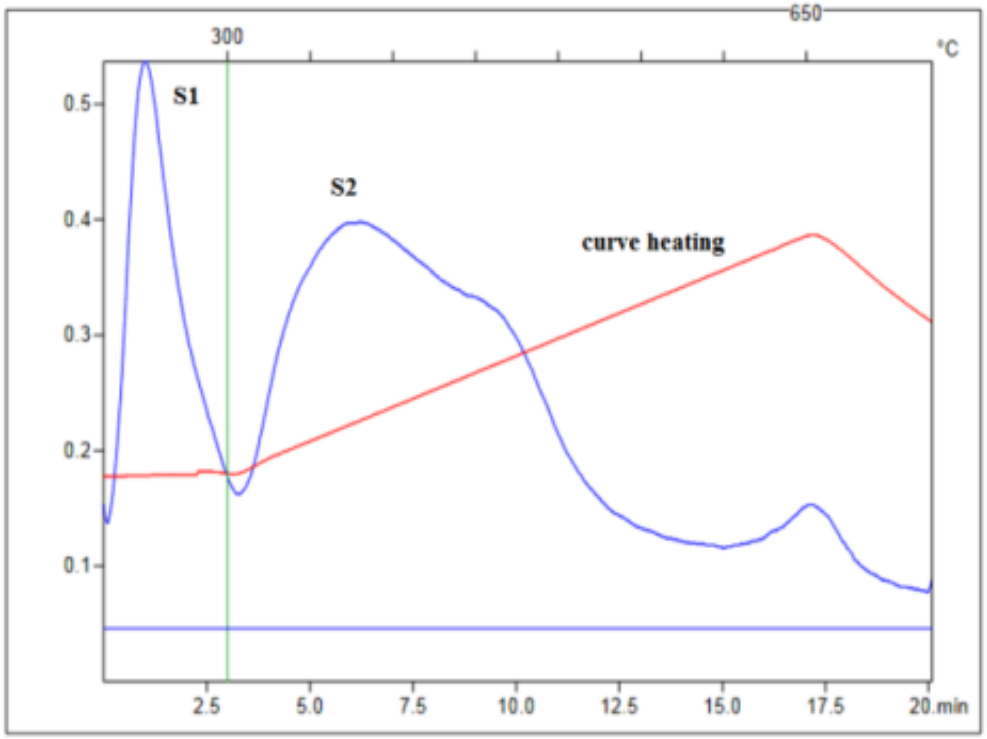


Рисунок 5.11 – Пирограмма Rock-Eval образца № 25. S1– пик выхода адсорбированных свободных органических веществ при температуре 300°C, S2 – пик выхода продуктов термической деструкции ОВ. Красная линия – кривая нагрева печи

Отметим также, что с ростом содержания ТОС возрастает доля летучих органических веществ (пик S1) и доля соединений, деструктируемых при температуре выше 300°C (биополимеров), что, соответственно, повышает значения ИДЗ. Так, минимальные ИДЗ (<0.4) отмечаются у образцов с наименьшим содержанием ТОС.

5.2.3. Изотопный состав органического углерода

Изотопный состав изучаемых донных осадков варьируется в пределах от -25,5 до – 23,0 ‰ без явных пространственных закономерностей его распределения (Рисунок 5.12; Таблица 5.2). Величины, установленные для исследуемого полигона, в целом, указывают на морское ОВ восточноарктических морей ($\delta^{13}C$ =

-24 ±3,0 ‰; Vonk et al., 2013). Тем не менее, мозаичная картина распределения изотопных характеристик предполагает интерпретацию генезиса $C_{орг}$ с позиций смешения как терригенных, так и морских источников (Галимов и др., 1981; Semiletov et al., 2011, 2012; Vonk et al., 2012 и др.).

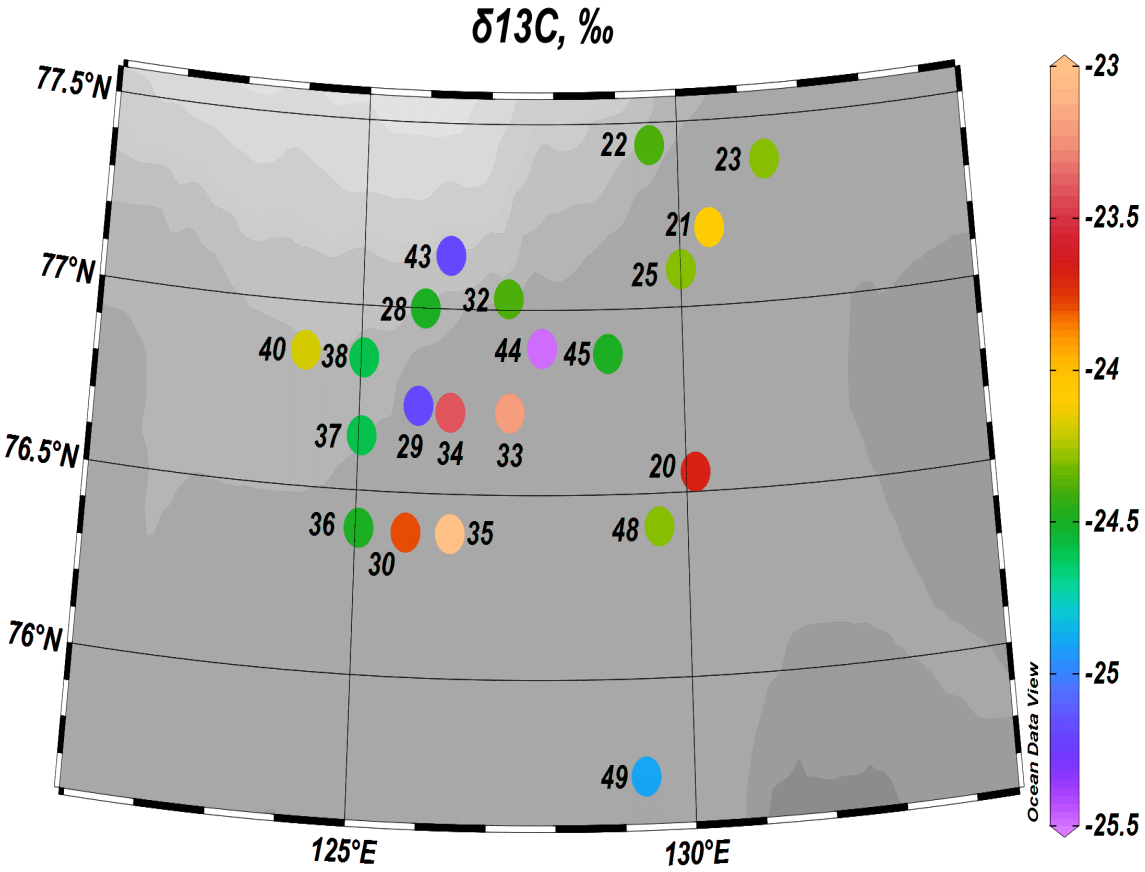


Рисунок 5.12 – Изотопный состав Сорг донных осадков

Наиболее изотопно тяжелые значения $\delta^{13}C$ (-23,0 ‰) 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 $C_{орг}$ подавляется.

Изотопный состав $C_{орг}$ также использовался исследователями в качестве маркера, свидетельствующего о придонной разгрузке УВ флюидов (Леин, Иванов, 2009). Обнаружение в морских донных осадках $C_{орг}$, интенсивно обедненного изотопом ^{13}C в сравнении с фоновыми морскими значениями (в среднем, на 8–

10‰), теоретически может указывать на микробное окисление миграционных УВ (в качестве примера можно отметить грязевой вулкан Хаакон Мосби в Норвежском море). В исследуемом полигоне таких трендов не обнаружено, изотопный состав $C_{орг}$ находится в пределах ожидаемых значений.

5.2.4. Молекулярный состав органического вещества

5.2.4.1. Алканы

Геохимическая интерпретация материалов по н-алканам, в том числе соотношение гомологов с четным и нечетным количеством атомов углерода в молекуле, соотношение содержания высших и низших гомологов, характер распределения кривой, позволяет определить тип биопродуцента ОВ и условия его фоссилизации, в том числе обнаружить термически зрелую миграционную компоненту в донных осадках (Петров, 1984; Tissot, Welte, 1984).

Распределение н-алканов зависит от множества факторов, основными из которых являются, как уже было отмечено, тип исходного ОВ, изменение состава углеводородов при миграции и механизмы диагенетического преобразования ОВ. В современных морских осадках, материал материкового сноса (остатки высших растений, глинистые минералы и алевритовые частицы), маркируют нечетные н-алканы ряда C_{25}- C_{33}. Эти углеводороды обязаны своим происхождением воскам, входящим в состав кутикулы высших наземных растений. Нечетные н-алканы были синтезированы растениями или возникли в результате потери функциональных групп в процессе раннего диагенеза из четных кислот, эфиров или спиртов. Наличие в современных осадках нечетных н-алканов среднего молекулярного веса (C_{15} и C_{17}), свидетельствует о вкладе планктонно-водорослевого ОВ (Тиссо, Вельте, 1981).

С увеличением степени зрелости ОВ происходит выравнивание состава н-алканов, соотношение «четные-нечетные» постепенно нивелируется (Барташевич и др., 1980).

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. Необходимо еще раз отметить, что достоверное установление типа биопродуцента может производиться только при комплексной интерпретации нескольких геохимических параметров.

Степень преобладания н-алканов с нечетным числом атомов углерода над четными гомологами оценивалась с помощью индекса CPI (Carbon Preference Index), а также индекса нечетности OEP (Odd Even Predominance), рассчитанным по формулам:

$$\mathrm{CPI} = \frac{1}{2}\left[\frac{\mathrm{C25+C27+C29+C31}}{\mathrm{C24+C26+C28+C30+C32}} + \frac{\mathrm{C27+C29+C31+C33}}{\mathrm{C26+C28+C30+C32}}\right];$$

$$OEP_{17} = \left(\frac{\mathrm{C15 + 6C17 + C19}}{\mathrm{4C16 + 4C18}}\right);$$

$$OEP_{19} = \left(\frac{\mathrm{C17 + 6C19 + C21}}{\mathrm{4C18 + 4C20}}\right).$$

Характер концентрационного распределения изопреноидов и их соотношение с н-алканами были определены с помощью общепринятых соотношений Pr/Ph; Pr/н- C_{17}; Ph/н-C_{18} и Ki, где Ki = (Pr+Ph)/(nC_{17}+nC_{18}). Данные приведены в Таблице 5.3

На Рисунке 5.13 приведены примеры распределения алканов для изучаемых осадков. Для северного лаптевоморского полигона характерно разнообразное распределение н-алканов. Практически для всех исследованных образцов характерно ярко выраженное присутствие высокомолекулярных н-алканов, содержащих нечетное число атомов углерода в молекуле, являющихся общепризнанными маркерами высшей наземной растительности.

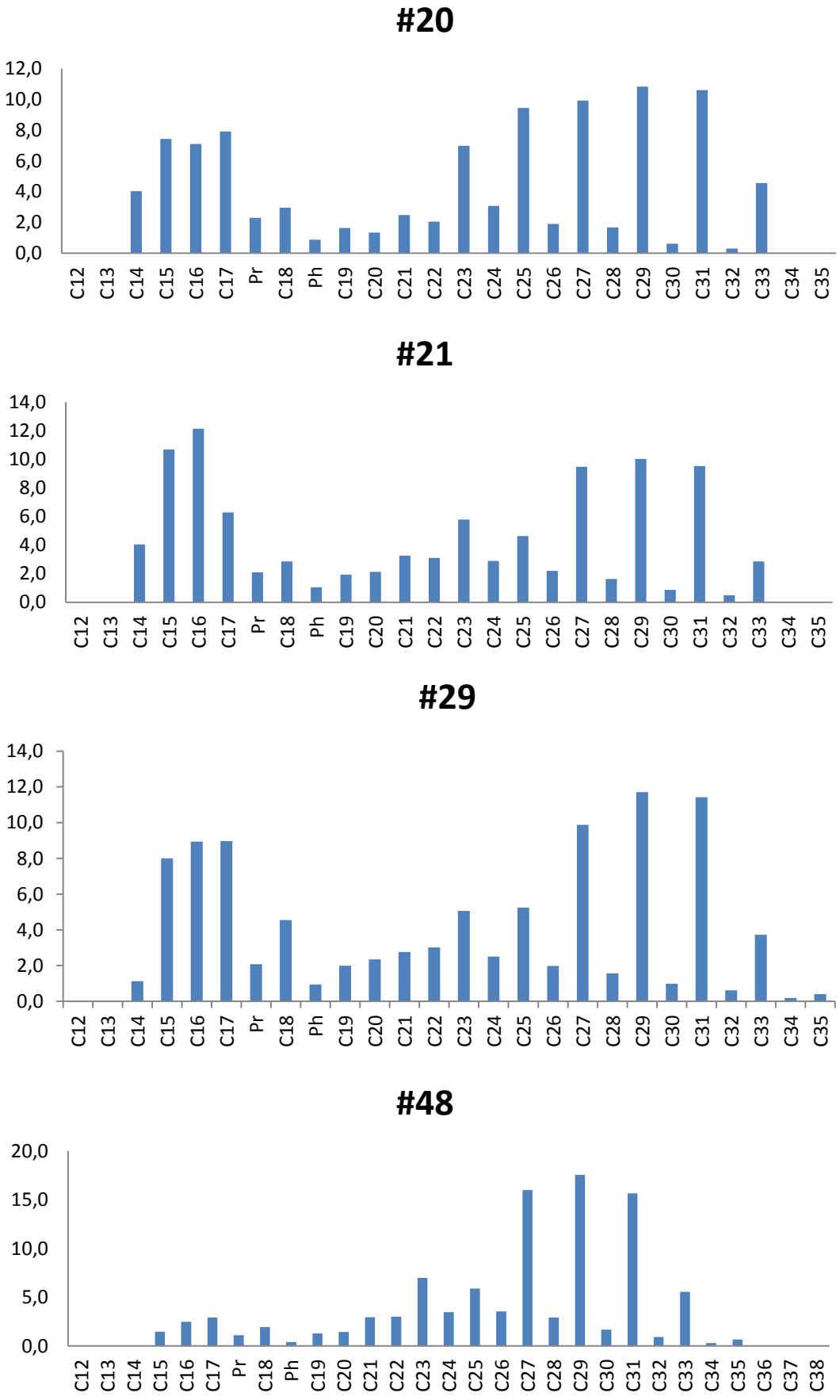


Рисунок 5.13 – Молекулярно-массовые распределения н-алканов для изучаемых осадков

Таблица 5.3 – Индексы молекулярного состава н-алканов в осадках северного полигона моря Лаптевых

№ станции	CPI	OEP C_{17}	OEP C_{19}	C14-C19 /C14-C35	C15+C17+C19 /C27+C29+C31	K_i	Pr/Ph	Pr/C_{17}	Phy/C_{18}
20	8,04	1,4	1,18	0,32	0,542	0,29	2,61	0,29	0,30
21	5,75	0,84	1,05	0,39	0,651	0,35	2,01	0,34	0,37
22	4,87	1,21	0,92	0,46	1,199	0,24	2,32	0,26	0,22
23	5,95	1,23	0,99	0,44	1,007	0,23	2,61	0,25	0,19
25	5,61	1,1	1,02	0,54	1,517	0,26	3,10	0,27	0,22
28	5,63	1,1	1,05	0,63	2,31	0,22	4,21	0,24	0,16
29	6,69	1,18	0,85	0,35	0,574	0,22	2,20	0,23	0,21
30	7,32	1,17	1,01	0,4	0,638	0,21	3,12	0,25	0,14
32	6,35	1,18	0,93	0,49	0,971	0,16	1,40	0,14	0,21
33	7,22	1,2	0,92	0,33	0,512	0,24	4,01	0,28	0,16
34	2,84	1,31	1,2	0,07	0,1	0,16	1,78	0,18	0,14
35	6,18	1,34	1,06	0,08	0,095	0,46	2,85	0,55	0,32
36	6,99	1,22	1,0	0,07	0,091	0,33	3,60	0,43	0,18
37	6,05	1,23	1,2	0,07	0,08	0,35	2,28	0,42	0,26
38	6,34	1,17	0,94	0,07	0,08	0,36	1,97	0,41	0,30
40	6,85	1,21	1,08	0,11	0,134	0,38	3,05	0,47	0,24
43	7,02	1,23	1,04	0,09	0,106	0,31	2,03	0,34	0,26
44	1,91	1,21	0,8	0,06	0,079	0,35	3,57	0,48	0,17
45	6,85	1,2	1,0	0,11	0,125	0,34	2,24	0,38	0,26
48	5,67	1,24	0,9	0,1	0,115	0,31	2,89	0,38	0,20
49	5,51	1,16	1,0	0,06	0,074	0,32	1,95	0,39	0,36

Для ряда образцов отмечается бимодальное распределение с содержанием как терригенного и смешанного микробно-терригенного материала (фракция С21-$С_{33}$), так и гидробионтного ($С_{15}$-$С_{19}$). В некоторых образцах (№22, №23, №25, №28, №32) фиксируется отличное от большинства распределение н-алканов с очевидным преобладанием низкомолекулярных гомологов (например, для обр. №28 $С_{14}$-$С_{19}$/$С_{14}$-$С_{35}$ = 0,65). Активное поступление в осадки низкомолекулярных УВ может быть вызвано резким увеличением биопродуктивности района. Однако это не объясняет контрастности распределений для соседних станций (например, №32 и №44, №20 и №48 и др.), где распределение насыщенных УВ носит противоположный характер (преобладание высокомолекулярных гомологов). Такие противоречия позволяют предположить возможный точечный вклад нафтидогенных УВ, обеспечивающийся газовыводящими потоками, зафиксированными в исследуемом регионе. Тем не менее, преобладание низкомолекулярных структур не всегда прослеживается на станциях с активными газовыми проявлениями, что указывает на разнообразие источников органического материала в данном районе.

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/$С_{17}$, Ph/$С_{18}$ подтверждают невысокую степень диагенетической траснформации, а повышенные значения Pr/Ph – преимущественно окислительную обстановку осадконакопления, то есть значительный вклад наземного ОВ.

5.2.4.2. Ароматические углеводороды

Алкилбензолы, обнаруженные в исследованных осадках, представлены, в основном, фенилалканами (Рисунок 5.14), которые, предположительно, являются биомаркерами архей (Peters, 2005; Lengeler, 1999).

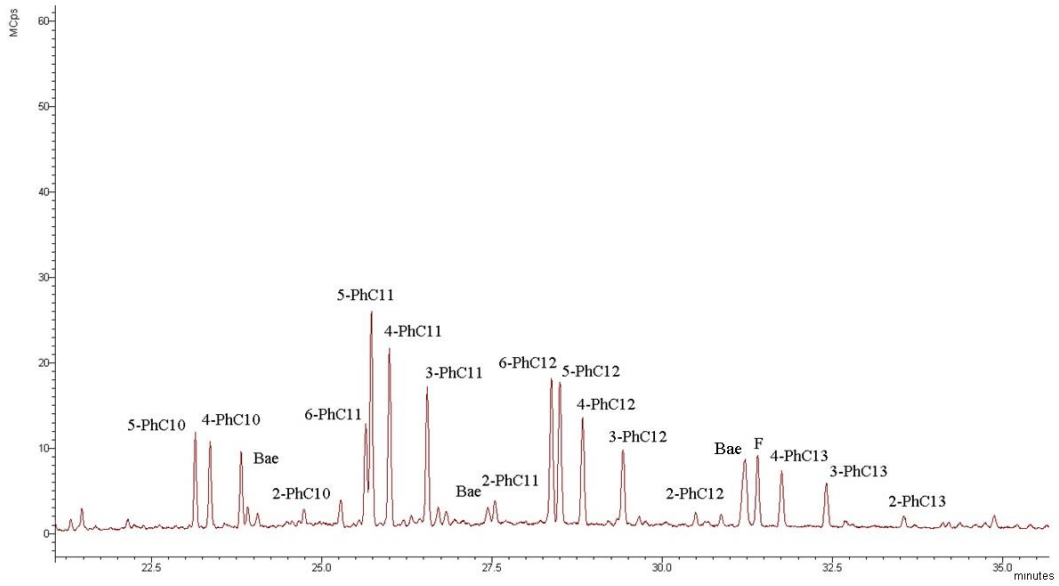


Рисунок 5.14 – Масс-фрагментограмма m/z 91 хлороформного экстракта образца №33. Ph –фенильный радикал; Bae – сложные эфиры фенилуксусной кислоты; F – фталат

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). Относительные концентрации соединений приведены в Таблице 5.4. Многочисленные исследования (Kennish, 1997; Петрова, 1998; Yunker et al., 2002) выявили возможность пирогенного, биогенного и нафтидогенного вклада в формирование состава ПАУ современных донных осадков.

Тиссо и Вельте (1981) также указывали, что обнаружение ПАУ в современных осадках при условии отсутствия антропогенного загрязнения может быть связано с тремя основными источниками. На раннедиагенетической стадии в молодых осадках происходит ароматизация стероидов и тритерпеноидов. Распространению других ПАУ способствуют пожары (пирогенный источник). Авторы отмечают, что некоторые соединения могут образовываться из полиароматических предшественников, синтезирующихся в живых организмах.

Эти данные позднее нашли подтверждение и у современных авторов (Suzuki et al., 2010).

Таблица 5.4 – Относительные концентрации ароматических углеводородов в образцах донных осадков

№ образца-	Концентрация компонента, % отн, на сумму площадей пиков н-алканов по m/z 57					
	Ab	Bp	Pn	Py	APn/Pn	MPI
	m/z 91	m/z 154	m/z 178	m/z 202	m/z(192+206)/178	
20	5,19	0,27	4,70	0,33	0,75	0,14
21	5,39	0,13	2,03	0,37	0,57	0,35
22	6,75	0,19	1,75	0,73	0,62	0,33
23	5,41	0,43	1,67	0,52	0,80	0,58
25	8,54	0,12	1,82	0,45	0,59	0,64
28	7,42	0,26	1,24	0,36	0,59	0,67
29	6,21	0,01	1,33	0,21	0,52	0,59
30	3,63	0,20	0,78	0,22	0,57	0,31
32	6,91	0,37	0,78	0,31	0,40	0,36
33	6,38	0,01	0,86	0,24	0,32	0,2
34	0,61	n,d,	0,14	0,14	0,48	0,25
35	1,59	n,d,	0,36	0,27	0,41	0,68
36	1,59	n,d,	0,41	0,37	0,54	0,56
37	1,66	n,d,	0,38	0,08	0,34	0,61
38	1,54	n,d,	0,35	0,10	0,66	0,33
40	2,73	n,d,	0,37	0,09	0,64	0,29
43	2,24	n,d,	0,41	0,10	0,54	0,38
44	1,29	0,08	0,26	0,07	0,27	-
45	2,79	n,d,	0,66	0,11	0,25	-
48	2,32	n,d,	0,49	0,10	0,53	-
49	1,46	n,d,	0,36	0,10	0,75	-

Примечания.
Ab –фенилалканы с незначительной примесью линейных н-алкилбензолов. Bp – бифенил. Pn –фенантрен. Py – пирен; APn/Pn – отношение содержания суммы метилфенантренов и диметилфенантренов к содержанию голоядерного фенантрена; MPI - метилфенантреновый индекс; n.d. – аналитический сигнал соединения отсутствует

Установлено, что в качестве генетических прекурсоров фенантрена и его алкилгомологов могут выступать циклические дитерпеноидные кислоты (пимаровая, абиетиновая), которые содержатся в липидах высших растений (Wakeham, 1980; Schaeffer, 1995; Петрова, 2000). В процессе диагенеза в

результате их декарбоксилирования и ароматизации может происходить образование ретена и пимантрена (ди- и триметилфенантрена, соответственно) (Петрова, 2008). На финальной стадии возможен процесс формирования фенантрена как наиболее термодинамически стабильной структуры. Альтернативным механизмом образования считается дегидрогенизация стероидов – типичных компонентов биоты (Ровинский, 1988; Смирнов, 1980).

В целом, присутствие указанных соединений характерно для типичного геохимического фона ПАУ донных осадков Восточно-Арктического шельфа (Петрова и др., 2008).

Соотношение незамещенных и алкилированных фенантренов для изучаемого района менялось в достаточно широких пределах (APn/Pn=0,25-0.8). Подобные вариации были отмечены при исследовании донных осадков Штокмановской площади (АФен/Фен=0,23-0,91). В качестве одного из факторов, определяющих такую мозаичность распределения, авторы указывали газовую эмиссию из нижележащих толщ (Петрова, 1998). В нашем исследовании высокую вариабельность соотношения голоядерного фенантрена и его алкилированных гомологов можно объяснить естественными изменениями геохимического фона, связанными с выявленной неоднородностью литологического состава осадков. Влияние газовой разгрузки может быть также учтено, если предположить вклад глубинной миграционной компоненты.

Дискуссионным является наличие в осадках бифенила, типично нефтяного продукта. Корреляции содержания бифенила относительно других ПАУ прослеживаются значительно слабее, что дополняет гипотезу о нафтидогенном вкладе - миграционном генезисе обнаруженных УВ (Рисунок 5.15). Можно предположить, что часть бифенила могла образоваться в результате окислительной деструкции алкилированных ароматических соединений вместе с фенантреном, 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 вкупе может рассматриваться как потенциальный признак вклада миграционных УВ.

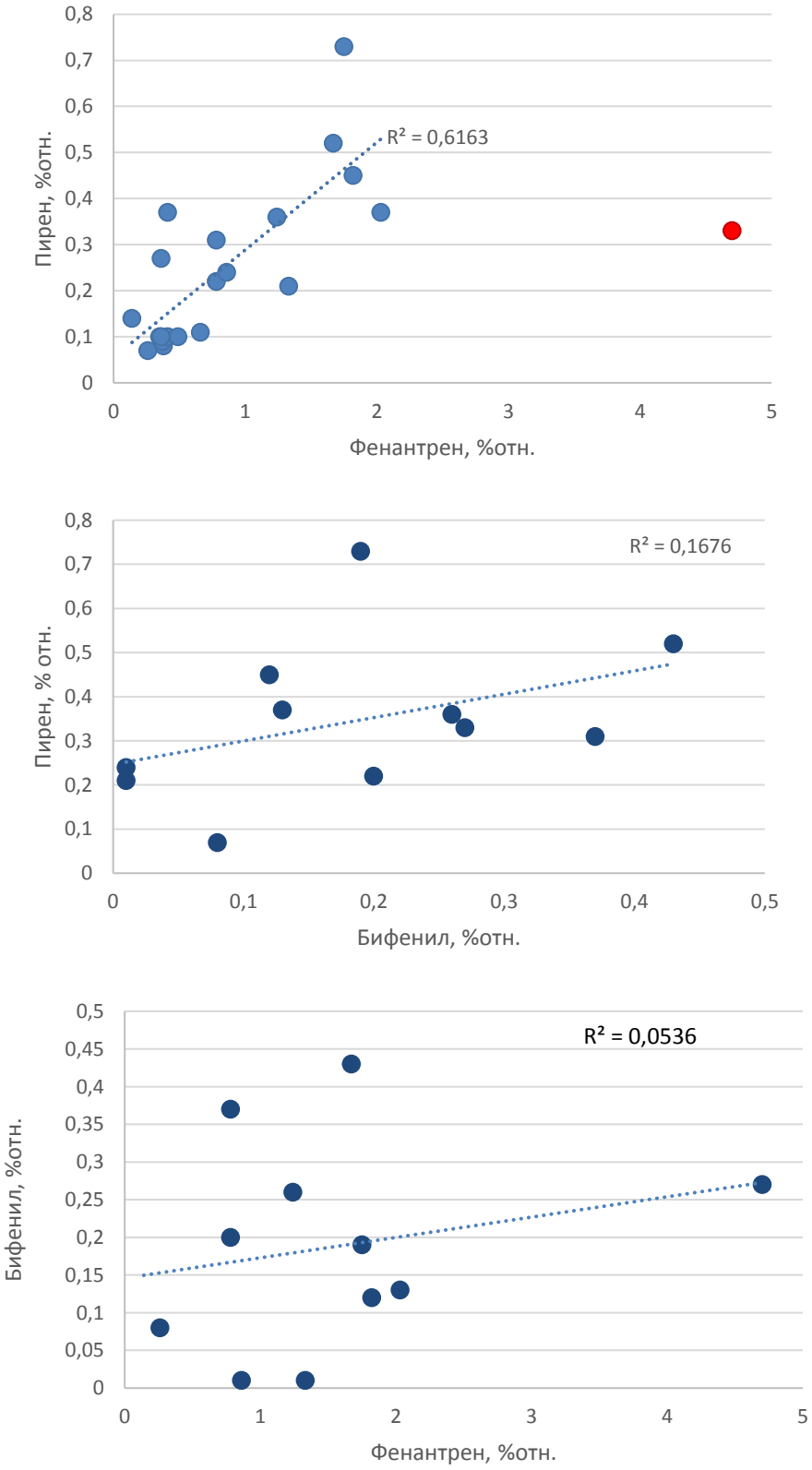


Рисунок 5.15 – Взаимосвязь содержания а) фенантрена и пирена, б) бифенила и пирена, в) бифенила и фенантрена в осадках

Пирен (m/z 202) относят, как правило, к продуктам высокотемпературного приолиза нафтидов. Учитывая корреляцию относительных содержаний фенантрена и пирена (Рисунок 5.15 а), 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.

5.2.4.3. Гопаноиды

В составе исследуемых осадков были обнаружены гопаноиды (Таблица 5.5; Рисунки 5.16 – 5.17). Основными стуктурными предшественниками гопанов являются гопаноидный спирт-бактериогопантетрол (C_{35}), а также некоторые другие гопаноиды такие как диплоптерол и диплоптен (C_{30}) (Rohmer et al.,1984).

Традиционно считалось, что гопаноиды обнаруживаются только в аэробных организмах. Тем не менее, исследования убедительно указывают на то, что биосинтез гопаноидов происходит и у ряда анаэробных бактерий (Rhodomicrobium vannielii, Rhodopseudomonas spp. (Neunlist et al., 1988), Rhodospirillum rubrum (Llopiz et al., 1992)), а также у некоторых видов сульфатредукторов и метанотрофов (Blumenberg et al., 2006).

Обнаруженный в исследуемых осадках неогоп-13(18)-ен представляет собой перегруппированный гопен, углеродный скелет которого идентичен гопанам, но метильная группа располагается у C_{17} вместо C_{18} (Moldowan et al., 1991). Перегруппированные гопены неоднократно обнаруживались в морских и озерных современных и древних осадках (Brassell and Farrimon. 1986; Stein et al., 1988; van

Dongen et al., 2008). Такие соединения могут образовываться в результате дегидрирования и изомеризации из гопанолов и гопенов, характерных для начальной стадии трансформации биогенного ОВ. Идентифицированные гопаноиды C_{30}, как было упомянуто выше, происходят из бактериогопанполиолов, из которых далее в процессе диагенеза в результате дегидратации и изомеризации образуются диплоптен, гоп-21-ен, гоп-17(21)-ен. неогоп-13(18)-ен. При дальнейшем гидрировании этих изомеров образуется гопан $\beta\beta C_{30}$ и далее в результате диагенетических преобразований - гопан $\alpha\beta C_{30}$. Такая цепь трансформаций может быть характерна для липидов метанотрофных микроорганизмов, как было показано в работе (Volkman et al.. 2015).

В донных осадках лаптевоморского полигона помимо вышеперечисленных соединений были также обнаружены биологические ββ-гопаны C_{29}, C_{30}, C_{31}, геогопаны — βα-гопаны C_{29} и C_{30} (моретан) а также αβ-гопаны C_{29}, C_{30}, C_{31} и C_{32} (S и R эпимеры), которые также являются продуктами диагенетической цепочки превращений бактериогопанполиола (Sinninghe Damste et al., 1995; Volkman et al., 2015;).

Происхождение метана в районе исследований, в том числе и на основе тройного изотопного анализа, является сложной задачей и будет рассмотрена подробнее ниже (Sapart et al., 2017). Тем не менее, можно предположить, что доля метана, продуцируемого в толще осадков, в придонном слое частично окисляется аэробными и анаэробными метанотрофными бактериями (Савичев и др., 2010. Peckmann et al., 1999; Thiel et al., 2001).

Относительные концентрации гопаноидов коррелируют с пелитовой составляющей осадков в точках активных газовыводящих потоков, что может указывать на развитие колоний метанотрофов в «сиповых» зонах (Рисунок 5.18). На станциях вне таких зон выраженных корреляций с фракционным составом не наблюдается.

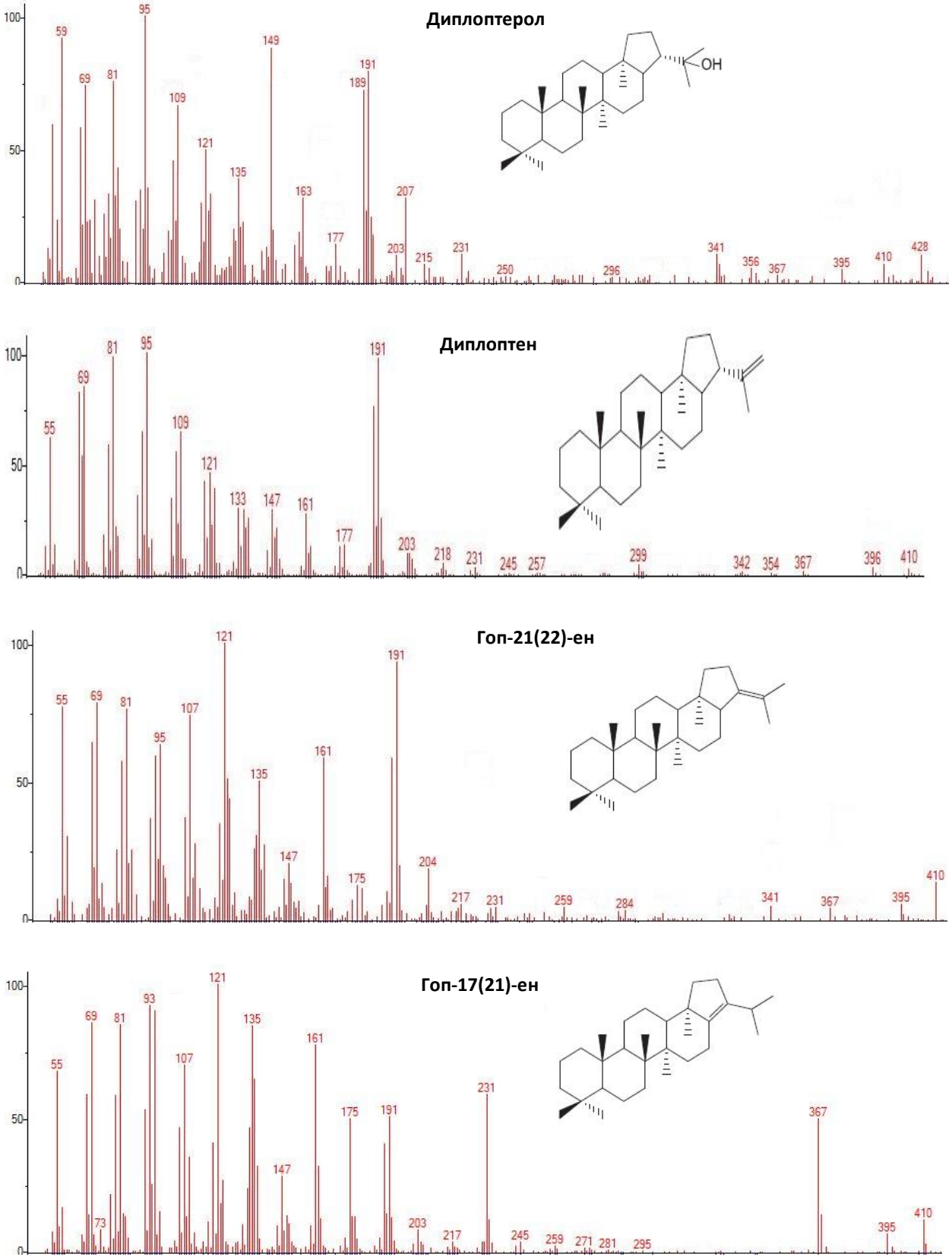


Рисунок 5.16 – Масс-спектры идентифицированных гопаноидов в осадках моря Лаптевых

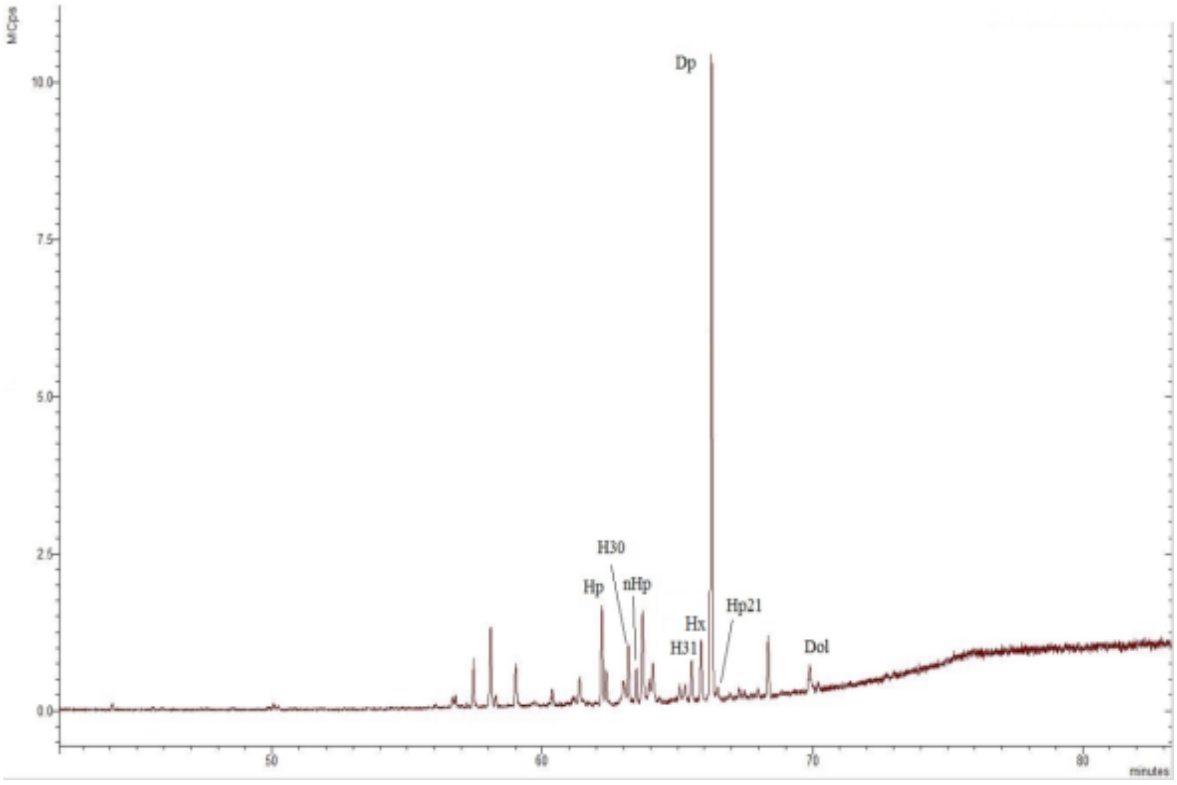


Рисунок 5.17 – Хроматограмма по m/z 191 хлороформного экстракта образца №40. Hp – гоп-17(21)-ен, H30 – C_{30} гопан, nHp – неогоп-13(18)-ен, H31 – C_{31} гопан, Dp – диплоптен, Hp21 –гоп-21(22)-ен, Dol – диплоптерол, Hx – неидентифицированный гопан

В исследуемом районе доминирует пузырьковый механизм переноса метана, что позволяет основной части восходящего газа попадать в водную толщу и атмосферу, избегая окисления (Shakhova et al., 2015; Sapart et al., 2017). Однако за большой период времени, на отдельных участках дна может также присутствовать диффузионный механизм миграции (например, при ослаблении восходящего потока). Поэтому можно предположить возможность развития колоний метанотрофов в «сиповых» областях шельфа моря Лаптевых по аналогии с бактериальными матами, обнаруженными на хребте Гаккеля вблизи гидротермальных источников метана (Helmke et al., 2007), что подтверждается находкой в районе исследований карбонатных конкреций - предположительно, продуктов аутигенного карбонатобразования (Дударев и др.,2016).

Таблица 5.5 – Относительные концентрации идентифицированных соединений в образцах донных осадков

№ образца	Компонент, % отн, на сумму площадей всех пиков								
	Sq	H30	H31	nHp	Hp21	Dp	Hp	Dol	S
	m/z 81	m/z 191	m/z 191	m/z 218	m/z 121	m/z 191	m/z 231	m/z 189	m/z 64
20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,14	0,180	n.d.	6,30
21	n.d.	0,098	0,055	0,072	0,145	1,70	0,880	0,470	0,60
22	0,01	0,073	0,001	0,001	0,001	0,58	0,069	0,004	1,03
23	0,01	0,076	0,092	n.d.	n.d.	0,92	n.d.	0,372	3,40
25	0,01	0,071	0,154	n.d.	n.d.	0,36	0,582	0,644	10,36
28	n.d.	0,078	0,054	0,001	0,001	1,10	0,11	0,256	16,17
29	n.d.	0,056	0,043	n.d.	n.d.	0,27	0,673	0,618	21,8
30	n.d.	0,028	0,042	n.d.	n.d.	0,29	n.d.	0,203	7,05
32	n.d.	0,061	0,039	0,012	0,001	0,50	0,112	0,220	24,31
33	0,01	0,081	0,035	0,027	0,041	0,93	0,694	0,079	14,00
34	0,42	0,118	0,087	0,120	0,100	3,28	0,930	0,530	32,06
35	0,66	0,063	0,042	n.d.	n.d.	1,16	0,139	0,008	16,36
36	1,80	0,141	0,154	0,038	n.d.	1,19	0,950	0,264	27,70
37	4,19	0,118	0,108	0,101	0,079	2,20	0,610	0,271	26,00
38	1,29	0,080	0,090	0,125	0,070	1,68	1,06	0,332	33,20
40	1,10	0,099	0,075	0,084	0,045	1,64	0,503	0,160	25,70
43	1,78	0,071	0,066	0,081	0,050	1,51	0,520	0,138	23,20
44	0,45	0,047	0,001	0,047	0,027	0,90	0,336	0,210	29,00
45	0,43	0,078	0,062	0,031	n.d.	1,89	0,548	0,228	30,80
48	n.d.	0,15	0,034	0,011	n.d.	0,45	0,314	0,001	24,60
49	n.d.	0,086	0,084	n.d.	n.d.	0,13	0,077	0,029	15,45

Примечание, Sq – сквален, Dp – диплоптен (гоп-22(29)-ен); Hp – гоп-17(21)-ен, Dol – диплоптерол, nHp – неогоп-13(18)-ен, Hp21 – гоп-21-ен, H30 – гопан 17βC30, H31 – βR-C31 гопан, S – элементарная сера; n.d. – аналитический сигнал соединения отсутствует.

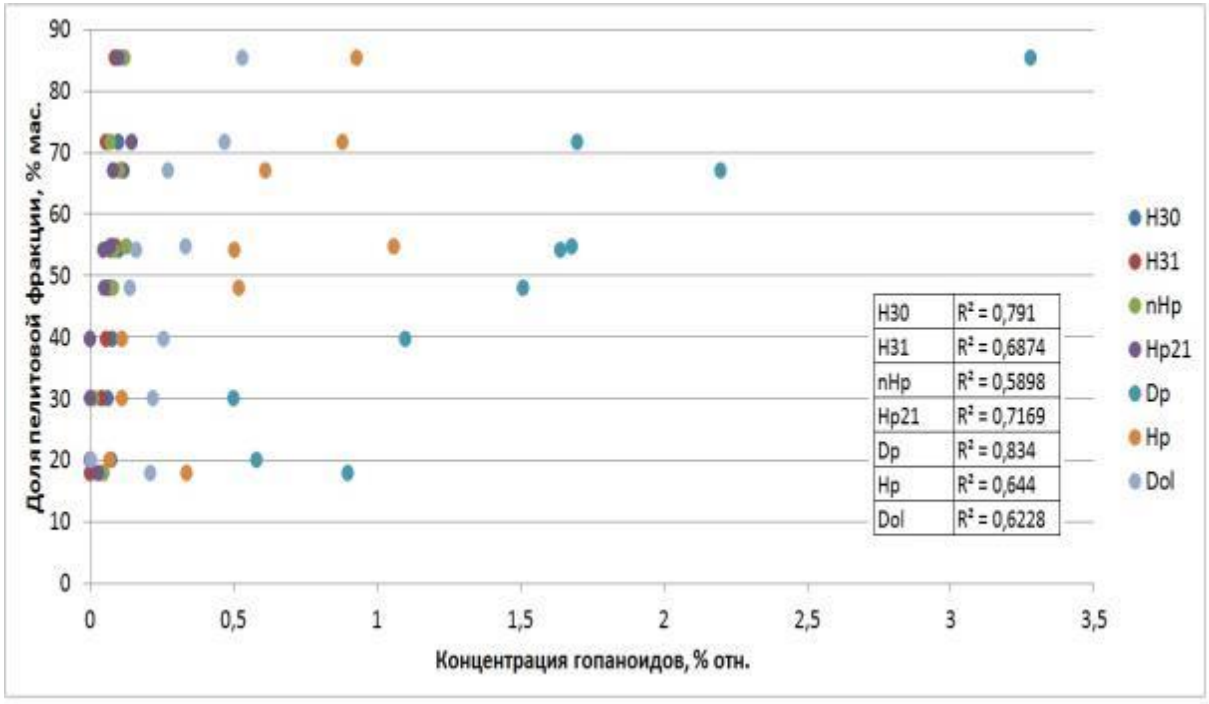


Рисунок 5.18 – Зависимость относительного содержания гопаноидов от доли пелитовой фракции в точках активных газовыводящих потоков (расшифровки ранее в Таблице 5.5)

5.2.4.4. Другие соединения

Сквален, являющийся общим маркером для всех доменов живых организмов, был обнаружен в различных относительных концентрациях в осадках исследуемого полигона (Peters, 2005). При морском происхождении, наиболее вероятно, источниками его являются эукариоты, бактерии или археи (Donk. 2015; Matsumoto and Watanuki, 1990). Также сквален характерен для диатомовых (Matsueda et al. 1986). Терригенными источниками соединения могут являться как микроорганизмы, так и высшая наземная растительность (Tissot. Welte. 1984).

Обратная закономерность наблюдается для сквалена относительно содержания бифенила. Для группы образцов №№34-49 наблюдается увеличение относительного содержания сквалена, в то время как содержание бифенила (как и ПАУ в целом) заметно снижается (Таблица 5.5).

Во всех образцах также были идентифицированы ситостеролы (m/z 213) и холестерол (m/z 213) и небольшие количества стигмастерола (m/z 213). Стеролы, как правило, рассматриваются как индикаторы эукариотических источников; за

редким исключением они не синтезируются бактериями и присутствуют в незрелых осадках обычно в свободной форме (Volkman et al., 2005; Меленевский и др., 2011).

Содержание серы в настоящем исследовании использовалось как дополнительный геохимический параметр. Было обнаружено, что повышенное образование серы на станциях, расположенных непосредственно в зонах метановой разгрузки, в среднем, в 1.3 раза выше, чем на «фоновых» станциях. Такая оособенность может быть связана с процессами сульфатредукции, более интенсивно протекающими в активных газовыводящих областях. Известно, что метанотрофы, действующие в зонах метановых выходов, в сообществе с метанотрофными археями создают благоприятную среду для сульфатредукторов (Саввичев и др., 2010; Леин и др., 2000). Таким образом, можно уверенно предположить, что метан в зонах его выхода потребляется не только аэробными метанотрофами, но также подвергается анаэробному окислению консорциумом сульфатредукторов и метанотрофных архей (Леин и др., 2000; Joye et al., 2004; Aloisi et al., 2002).

5.3.Молекулярный состав органического вещества донных осадков (авандельта реки Лена)

Для оценки изменчивости молекулярного состава в процессе накопления толщ осадков был исследован 18-метровый интервал керна скважины VD-13, пробуренной в районе авандельты реки Лена (Рисунок 4.1). Скважина расположена в центральной части Ивашкиной лагуны. Небольшая лагуна размером 2x2.5 км, расположенная в юго-восточной части Быковского полуострова, представляет собой почти замкнутую термокарстовую котловину, северный и восточный берега которой сложены ледовым комплексом, а западный берег - аласными отложениями (Тумской, 2002).

Результаты пиролитического исследования образцов керна VD-13 современных осадков приведены в Таблице 5.6. Наибольшее содержание Сорг

приходится на интервал 1,59-2,40 м от поверхности, сложенной преимущественно пелитовыми осадками (Рисунок 5.19). По мере углубления концентрация Сорг неравномерно уменьшается; резкий скачок значений наблюдается на глубине 5,58-6,94 м.

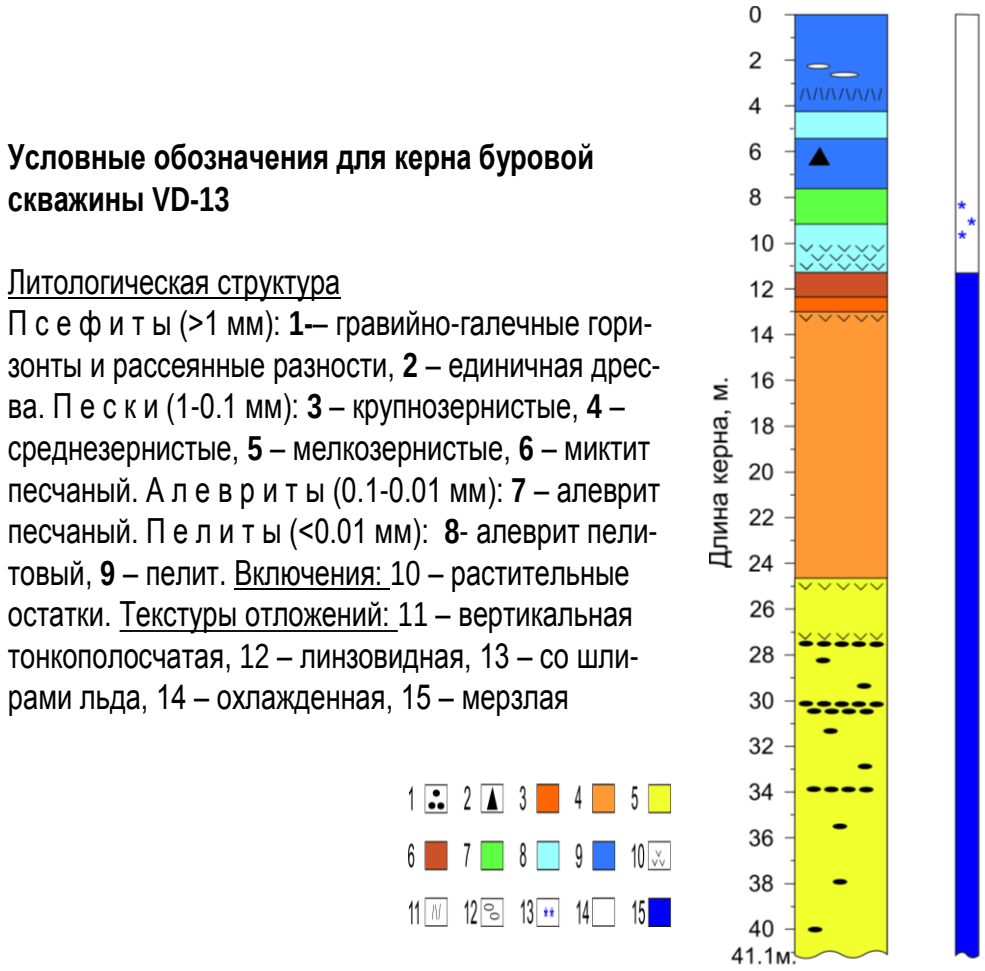


Рисунок 5.19 – Литологические данные по керну буровой скважины VD-13 (по данным лаборатории арктических исследований ТОИ ДВО РАН)

Величина водородного индекса характеризует водородонасыщенность ОВ: увеличение индекса указывает на более восстановительные условия осадконакопления. К наиболее окисленным осадкам следует отнести нижние интервалы, которые вкупе с низким содержанием ОВ, могут свидетельствовать об активном взаимодействии осадков с насыщенными кислородом водами.

Таблица 5.6 – Результаты пиролитического и хромато-масс-спектрометрического исследования образцов

Глубина отбора, см	S1, мг/г	S2, мг/г	Tmax, °C	HI	OI	TOC, % мас.	CPI	OEP_{17}	OEP_{19}	C_{14}-C_{19} /C_{14}-C_{35}	C_{15}+C_{17}+C_{19} /C_{27}+C_{29}+C_{31}
36	0,20	2,17	423	108	167	2,00	4,65	1,22	1,52	0,20	0,30
159	0,21	2,52	424	108	175	2,33	5,99	1,12	1,44	0,13	0,16
240	0,22	3,43	429	154	160	2,23	4,18	1,08	1,18	0,12	0,16
390	0,12	2,78	424	150	193	1,85	4,41	1,25	1,18	0,15	0,20
558	0,06	1,33	421	100	302	1,33	3,84	1,09	0,86	0,09	0,12
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	0,06	0,57	-	57	151	0,96	-	-	-	-	-
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	-	-	-	-	-

Некоторые исследователи полагают, что в аллювиальном фене р. Лена темпы седиментации в голоцене достигают 170 см/1000 лет, что обусловлено активным влиянием речного стока (Kuptsov, Lisitzin, 1996). Другие оценки предполагают менее интенсивное осадконакопление: от 12 до 59 см/1000 лет для моря Лаптевых (Stein and Fahl, 2004) или до 130 см/1000 лет (Vonk et al., 2012). При этом очевидно, что наиболее высокие скорости накопления осадка приурочены к прибрежным областям. Так, по усредненным оценкам, 1000-1200 см осадка могут соответствовать приблизительно 6-7 тыс. лет осадконакопления. К этому времени береговая линия уже была близка к современному положению, достигнув 10 м изобаты, а скорости термоабразии были максимальными (Григорьев и др., 1984; Дударев и др., 2016, Shakhova et al., 2017). Это может объяснить некоторое увеличение содержания $C_{орг}$ в интервале 10,23-12,28 м (Рисунок 5.20 а). Тем не менее, подобные оценки носят приближенный характер и требуют дальнейших более детальных исследований, в том числе радиоизотопного датирования.

В данном интервале также отмечаются скачки значений HI и OI, что указывает на резкую смену обстановки осадконакопления с восстановительной на окислительную или на вклад аллохтонного глубоко окисленного материала (интервалы 12,28-12,90 м и 10,23-11,26 м) (Рисунок 5.20 б, в). Однако учитывая в целом низкие содержания $C_{орг}$ и практически полное отсутствие идентифицированного пика S1, необходимо принимать во внимание возможную большую погрешность при расчете индексов HI и OI.

Для исследования методом хромато-масс-спектрометрии были выбраны 5 образцов верхней части разреза в интервале 0,36-5,58 м, так как лишь они содержали в своем составе летучие органические соединения (пик S1) в достаточном для анализа количестве. Значения параметров S1 и S2 для указанного интервала устойчиво коррелируют с общим количеством органического углерода в осадке (TOC) (Рисунок 5.21).

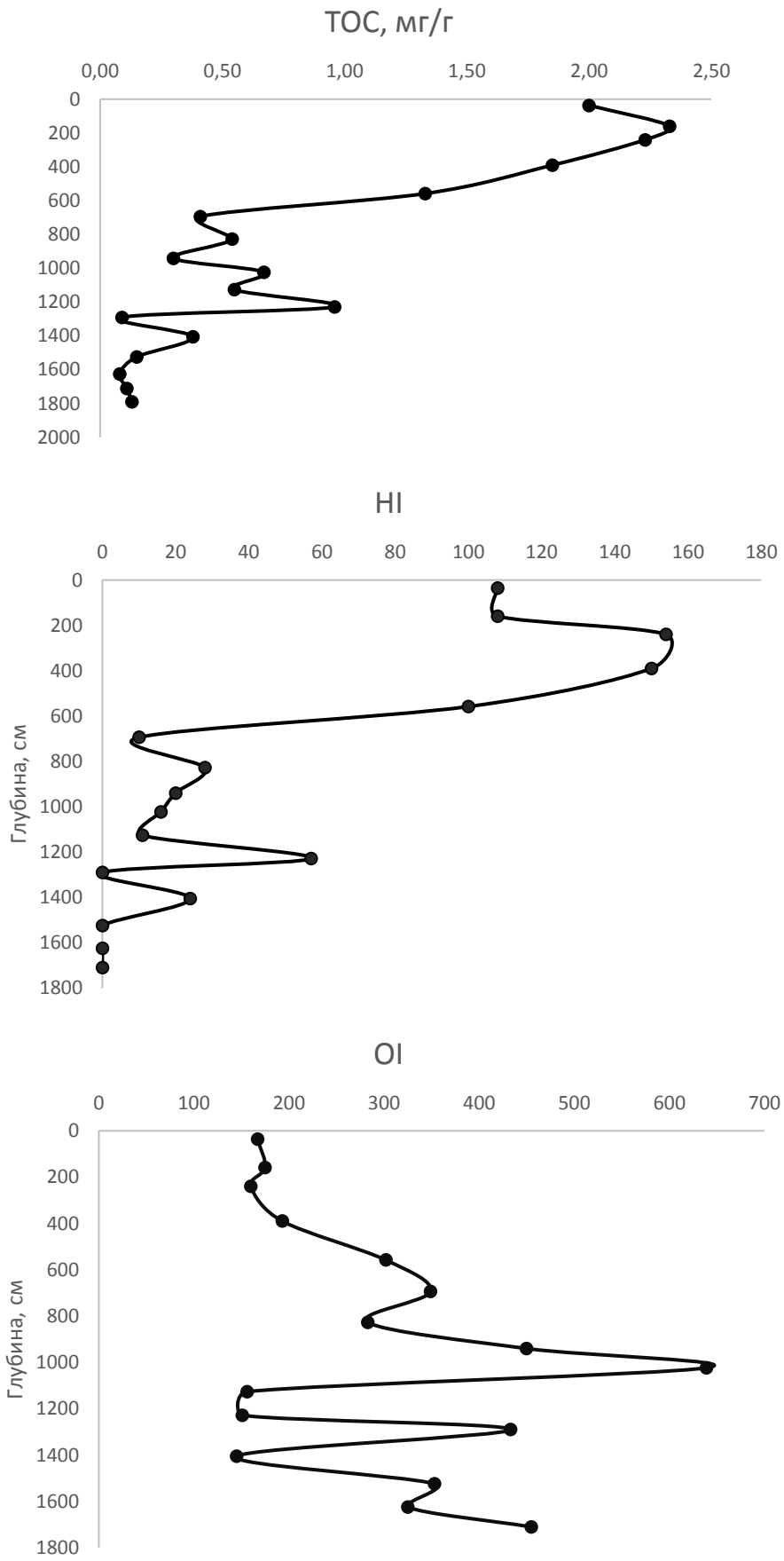


Рисунок 5.20 – Зависимость TOC, водородного (HI) и кислородного (OI) индексов от глубины

а) б)

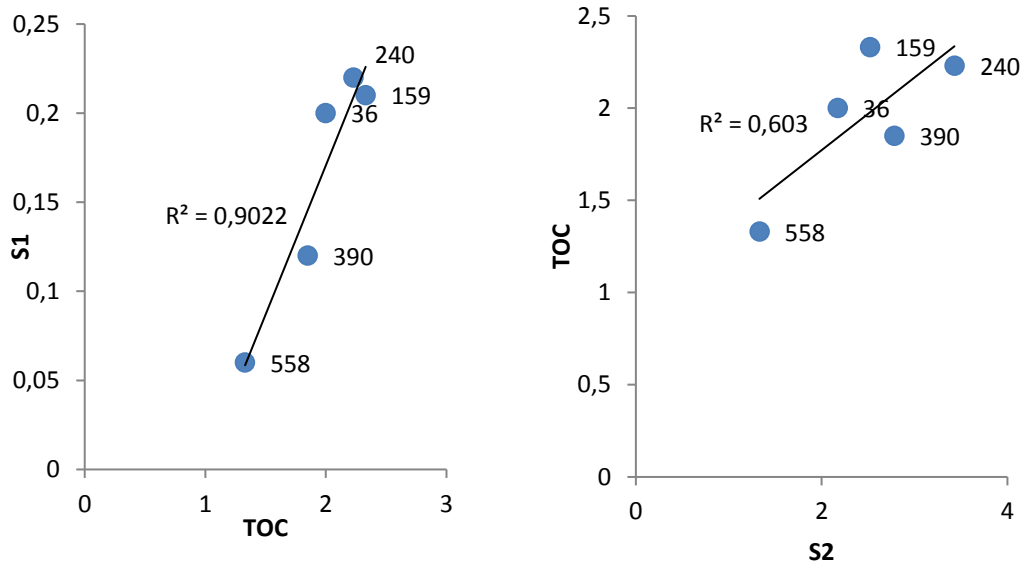


Рисунок 5.21 – Взаимосвязь параметров S1, S2 и TOC

На Рисунке 5.22 приведены распределения насыщенных УВ для указанного интервала. Несомненно, доминирующий вклад в органическую компоненту внес экспорт наземного материала: в распределении н-алканов преобладают гомологи C_{27}, C_{29}, C_{31} - маркеры высшей наземной растительности. На преимущественно терригенный генезис ОВ исследованных осадков также указывают низкие значения параметров соотношения низкомолекулярных и высокомолекулярных гомологов [C_{14}-C_{19}/C_{14}-C_{35}], [C_{15}+C_{17}+C_{19}/C_{27}+C_{29}+C_{31}], а также индексы соотношения четных и нечетных н-алканов CPI, OEP_{17}, OEP_{19} (Таблица 5.6).

Природа низкомолекулярных четных н-алканов не так однозначна. Присутствие четных гомологов указывает на автохтонный биогенный вклад свежесинтезированного ОВ - трансформацию высокомолекулярных н-алканов в результате микробиальной деятельности. При этом очевидно, что с увеличением глубины залегания осадка вклад низкомолекулярных гомологов, характерных для гидробионтов и планктоногенного ОВ, уменьшается.

В связи с отсутствием в образцах достоверно детектируемых пристана и фитана для керна VD-13 не использовался расчет изопреноидных коэффициентов.

Необходимо отметить, что в данном районе (скважина VD-13) документировано интенсивное газопроявление (Рисунок 5.2). Вопрос о генезисе

газового флюида был подробно рассмотрен в статье (Sapart et al., 2017). На основе уникальных данных тройного изотопного анализа ($\delta^{13}C_{CH4}$, $^{14}C_{CH4}$, δD) авторы отметили ключевую роль ацетокластического метаногенеза, причем в качестве субстрата мог быть использован плейстоценовый углерод, ремобилизованный из протаивающей мерзлоты.

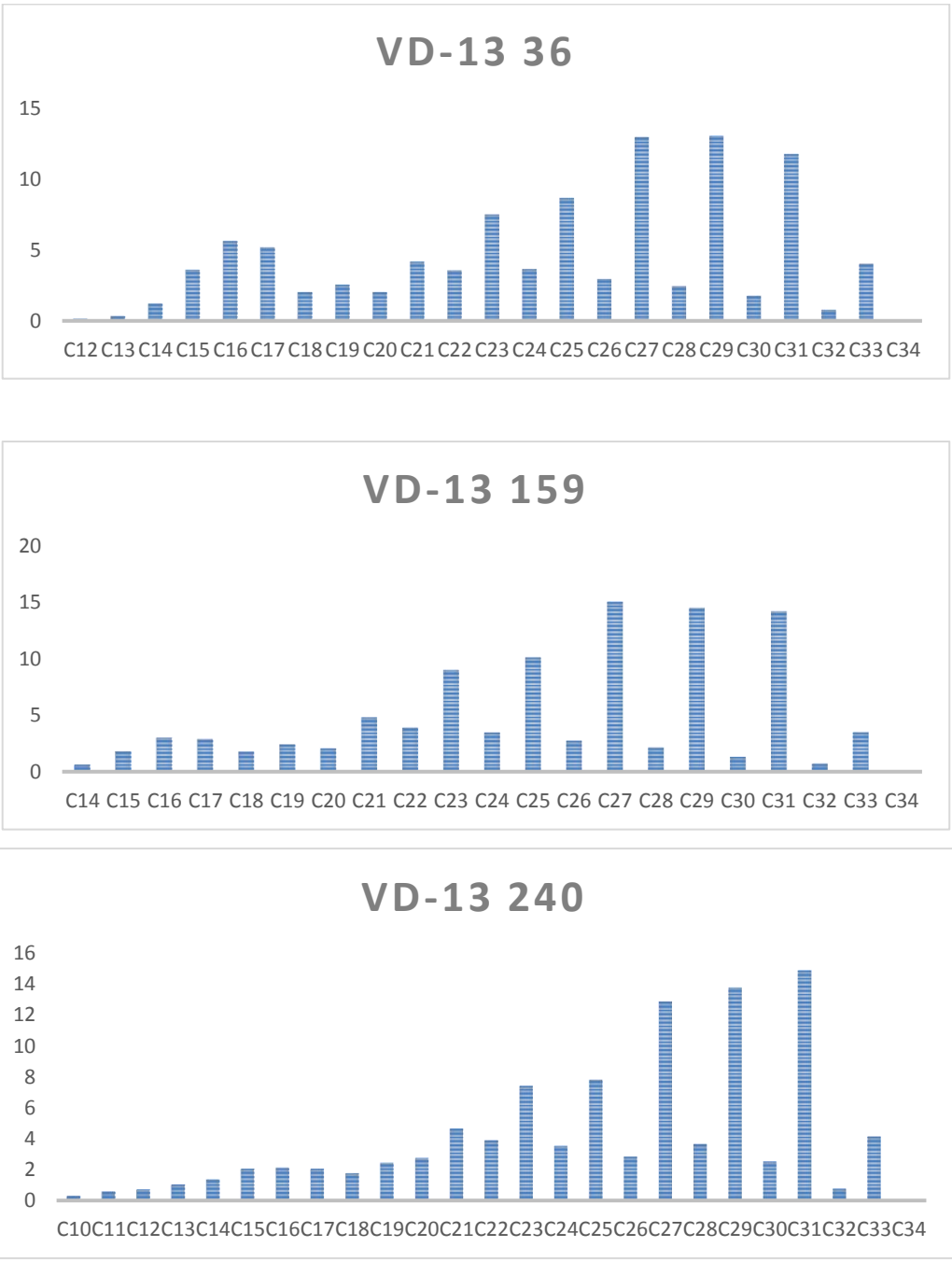
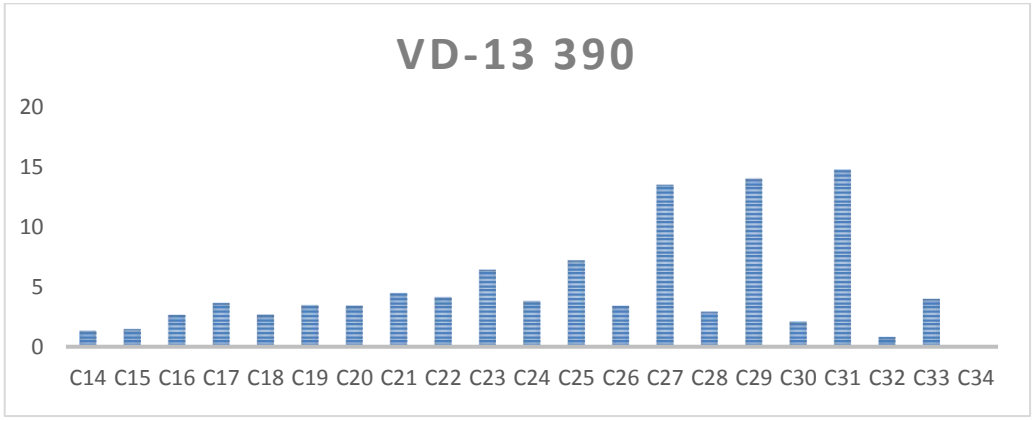


Рисунок 5.22 – Молекулярно-массовое распределение н-алканов в экстрактах (керн VD-13) с глубиной



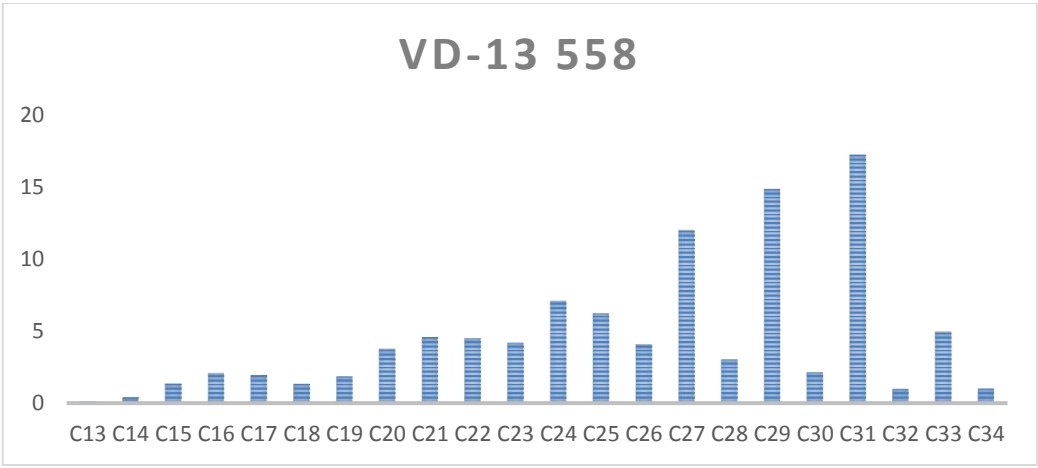


Рисунок 5.22 (продолжение) – Молекулярно-массовое распределение н-алканов в экстрактах (керн VD-13) с глубиной

5.4.Изотопный состав газовой компоненты донных осадков

Ранее были рассмотрены основные известные механизмы образования метана, ключевыми из которых являются микробиальные процессы и термическое преобразование ОВ. Каждый тип метаногенеза оставляет характерную изотопную подпись для флюида (стабильные изотопы углерода и водорода) в зависимости от изотопного состава потребляемого субстрата и кинетического изотопного эффекта в соответствующих химических реакциях. Микробиальный метаногенез характеризуется образованием изотопно легкого метана вследствие селективного потребления микроорганизмами молекул с меньшей энергией связи. Таким образом, для биогенного метана отмечается обогащение изотопом 12C, при этом доля 13C в субстрате увеличивается вследствие фракционирования. Термогенный метан, т.е. метан образовавшийся в результате термического разложения керогена

на стадии катагенеза, характеризуется утяжеленным изотопным составом углерода по сравнению с биогенным газом. Влияние на изотопный состав оказывают и вторичные процессы: так, более легкие изотопологи диффундируют быстрее, хотя величина фракционирования в процессе диффузии относительно небольшая в сравнении, например, с бактериальным метаногенезом и микробным окислением (Fuex, 1980; Зякун и др, 1988; Holler et al., 2009).

Шельф морей Восточной Арктики хранит в донных отложениях огромные запасы органического углерода, что обусловлено географическим положением и уникальным палеогеографическим развитием региона. В период голоценовой трансгрессии обширные районы распространения наземной мерзлоты плейстоценового возраста на севере Сибири подверглись затоплению, что привело к формированию современного облика мелководного шельфа МВА (Romanovskii et al., 2005; Дударев и др., 2016). Мерзлые толщи наземного происхождения подверглись воздействию нового термического режима, в результате чего усилились процессы ремобилизации органического углерода из плейстоценовых мерзлых толщ. Установлено, что одним из ключевых механизмов, отвечающих за массовую расконсервацию углерода из мерзлоты, является дестабилизация газ-гидратов (Nicolsky et al., 2012; Shakhova et al., 2017).

Указанные региональные особенности формирования запасов органического углерода исключительно важны в контексте корректного установления генезиса метана, идентифицированного в донных осадках моря Лаптевых. Во-первых, в ходе многочисленных исследований было установлено, что состояние подводной мерзлоты является ключевым геологическим фактором, контролирующим эмиссию метана из донных толщ в придонную воду и в атмосферу (Shakhova et al.,, 2010). Во-вторых, нельзя недооценивать роль плейстоценового углерода, ремобилизованного из мерзлых толщ, в процессе метаногенеза на Восточно-Сибирском шельфе.

Необходимо отметить, что в силу ограниченного объема образцов исследования автора были сконцентрированы на получении качественных газогеохимических характеристик, а именно данных по изотопному составу

углерода (δ13C) и водорода (δD) метана, отобранных 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). В указанной статье авторы приводят подробную информацию о концентрациях метана в донных осадках и водном толще, а также представляют уникальные данные тройного изотопного анализа (δ13C, δD, ^{14}C) для лаптевоморского региона зон с активными газопроявлениями и фоновых точек как на внешнем, так и на внутреннем шельфе. Таким образом, настоящий раздел построен на компиляции результатов, полученных автором, и представительного массива ранее опубликованных данных. Полученная автором информация по изотопному анализу газов устойчиво соотносится с известными данными по исследуемому району, что позволяет отметить сопоставимость результатов.

По данным (Sapart et al., 2017), концентрации метана в донных осадках значительно превосходят концентрации в водном столбе и варьируются в пределах двух-трех порядков от фоновых значений до «сиповых» точек (1.5-1500 ppm). Фоновые значения приурочены к зоне отсутствия газопроявлений в районе губы Буор-Хая. Авторы объясняют низкие концентрации метана плотным почти 6-метровым слоем малопроницаемых глинистых осадков, создающим естественный физический барьер для миграции газа. Рассматривая содержание метана в осадках снизу вверх по разрезам активных газовыводящих зон, в некоторых точках также отмечается уменьшение концентрации в верхних толщах горизонта. Такие скачки могут быть результатом диффузионного рассеивания и/или интенсивного бактериального окисления, а также действия сульфат-редукционного барьера в поверхностных осадках.

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). В целом, 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 (Рисунок 5.23). Тем не менее, подобный разброс значений δ13C 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 даже тысяч г/с/м^2), 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 обзоре А.В. Милкова приводится масштабный обзор литературных данных по молекулярному и изотопному составу газовых гидратов, где автор отмечает широкий диапазон значений ($d13C_{CH4}$ от -42,2‰ до -74,7‰ и dD_{CH4} 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 прослеживаются реликты палеодолин рек (Kleiber and Niessen, 1999).

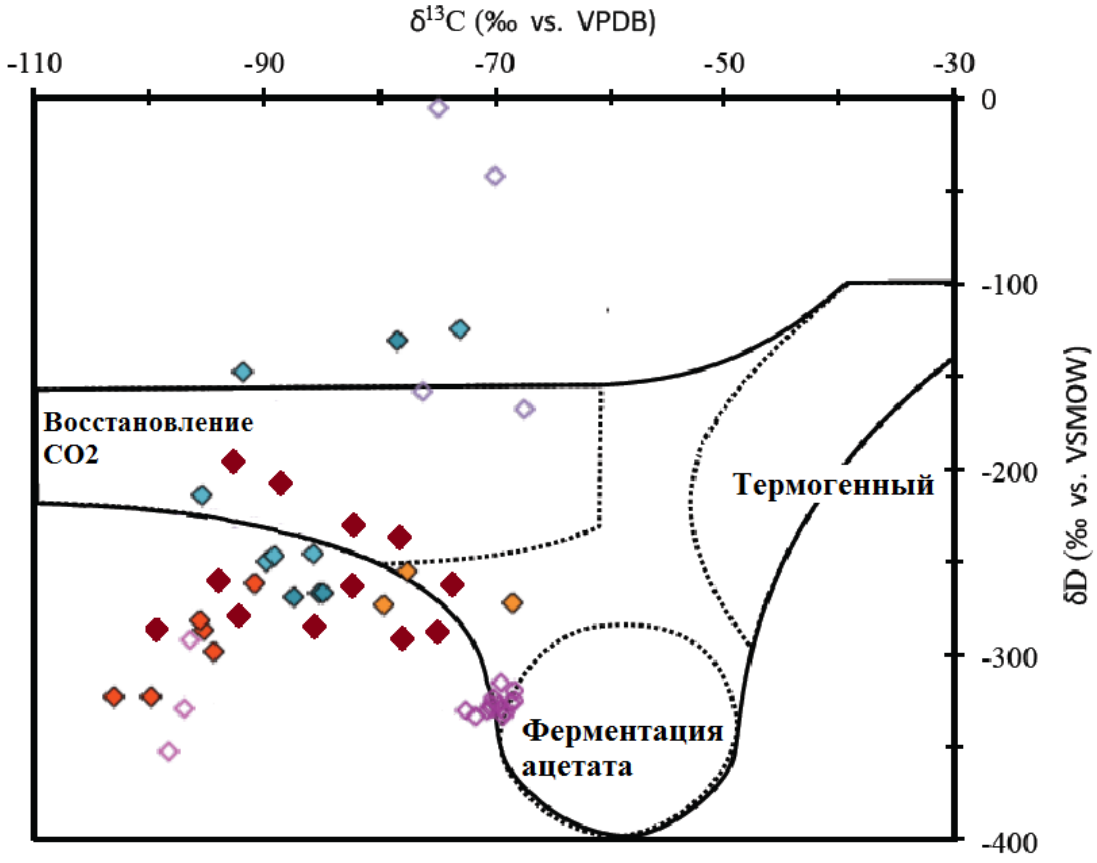


Рисунок 5.23 – Изотопный состав углерода и водорода метана по данным Sapart et al., 2017 (только поверхностные осадки) и по данным автора для района исследований. Сиреневым цветом обозначен район губы Буор-Хая, голубым цветом – район авандельты р. Лена, желтым и оранжевым – район пр. Дм. Лаптева; бордовым (данные автора) – север моря Лаптевых

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 процессе лабораторных исследований проводилось

также и 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 ($\delta 13C(C_2H_6)$ = -45‰), 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 (C2-C5) 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установление взаимосвязи содержания 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 азональные 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 гопаноидов, 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 н-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 н-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 δ13C и δD указывает на возможность смешения флюидов различного генезиса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андиева, Т.А. Тектонические особенности Восточно-Арктического шельфа России / Т.А. Андиева // Настоящее и будущее сырьевой базы морской нефтегазовой промышленности России: Сборник докладов. – Спб. : Недра. – 2004. – С. 91-100.
2. Антонов, В.С. К проблеме безвозвратного изъятия части стока северных рек / В.С. Антонов // Труды ААНИИ. – Л. : Гидрометеоиздат. – 1976. – Т. 333. – С. 156-167.
3. Антонов, В.С. Распределение речных вод в Арктических морях / В.С. Антонов // Труды ААНИИ. – Л. : Гидрометеоиздат. –1957. – Т. 208. – Вып. 2. – С. 25-53.
4. Баскаков, Г.А. Граница и основные морфометрические характеристики Сибирского шельфа / Г.А. Баскаков, А.О. Шпайхер // Труды ААНИИ. – Л. : Гидрометеоиздат. – 1978. – Т. 349. – С. 76-83.
5. Белов, Н.А. Донные отложения Арктического бассейна / Н.А. Белов, Н.Н. Лапина. – Л. : Морской транспорт, 1961. – 152 с.
6. Вассерберг, В.Э. Сорбция углеводородов горными породами / В.Э. Вассерберг. – Сб. Геохимические методы поисков нефти. – М. : Гостоптехиздат, 1950.
7. Вассоевич, Н.Б. Основные закономерности, характеризующие органическое вещество современных и ископаемых осадков / Н.Б. Вассоевич // В кн. : Природа органического вещества современных и ископаемых осадков. – М. : Наука, 1973. – С. 11-59.
8. Ветров, А.А. Исследование состава и генезиса органического вещества донных осадков Восточно-Сибирского моря / А.А. Ветров [и др.] // Геохимия. – 2008. – № 2. – С. 183-195.
9. Ветров, А.А. Хлорофилл, первичная продукция, потоки и баланс органического углерода в море Лаптевых / А.А. Ветров, Е.А. Романкевич, Н.А. Беляев // Геохимия. – 2008. – № 10. – С. 1122—1130.

10. Ветров, А.А. Первичная продукция и потоки органического углерода на дно в арктических морях Евразии в 2003-2012 гг. / А. А. Ветров, Е. А. Романкевич // Доклады Академии наук. - 2014. - Т. 454. – № 1. - С. 97-99.
11. Виноградов, В.А. К вопросу о тектонической природе фундамента юго-западной части моря Лаптевых / В.А. Виноградов, С.С. Драчев // Доклады академии наук. –2000. – Т. 372. – № 1. – С. 72-74.
12. Виноградов, В.А. Структурно-формационные комплексы арктического шельфа Восточной Сибири / В.А. Виноградов, Г.И. Гапоненко, И.С. Грамберг, В.Н. Шимараев // Советская геология. – 1976. – № 9. – С. 23-38.
13. Воробьев, В.И. Длина береговой линии морей СССР / В.И. Воробьев //Географический сборник. Изотопы углерода в нефтегазовой геологииМ.-Л.: Изд-во АН СССР, 1959. – № 13. – С. 41-52.
14. Галимов, Э.М. Природа биологического фракционирования изотопов / Э.М. Галимов. – М. : Наука, 1981. – 247 с.
15. Галимов, Э.М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии / Э.М. Галимов. – М. : Недра, 1973. – 384 с.
16. Геодекян. А.А. Геохимические исследования нефтегазоносности акваторий / А.А. Геодекян, В.Л. Троцюк, З.И. Верховская. – М.: Институт Океанологии, 1980. – С. 43—52.
17. Геодекян, А.А. Геохимические методы поисков нефтяных и газовых месторождений / А.А. Геодекян [и др.]. – М. : Недра, 1980. - 300 с.
18. Геологическое строение СССР и закономерности размещения полезных ископаемых. Т.9: Моря Советской Арктики / ред. И.С. Грамберг, Ю.Е. Погребицкий. – Л. : Недра ЛО, 1984. – 280 с.
19. Геология и полезные ископаемые шельфов России / гл. ред. док-р г.-м. н. М.Н. Алексеев. – М. : ГЕОС, 2002. – 425 с.
20. Грамберг, И.С. Блоковая тектоника дна Восточно-Сибирского и Чукотского морей по данным анализа гравитационных и магнитных аномалий /И.С. Грамберг, А.Л. Пискарёв, И.В. Беляев // Доклады Академии наук. – 1997. – Т. 353. – С. 656-659.

21. Григорьев, М.Н. Криоморфогенез и литодинамика прибрежно-шельфовой зоны морей Восточной Сибири : автореф. дис. д-ра геогр. наук : 25.00.08 / Григорьев Михаил Николаевич. – Якутск, 2008. – 40 с.
22. Григорьев, М.Н. Морфология и динамика преобразования подводной мерзлоты в прибрежно-шельфовой зоне морей Лаптевых и Восточно-Сибирского / М.Н. Григорьев // Наука и образование. – 2006. – № 4. – С. 104-109.
23. Данюшевская, А.И. Геохимические закономерности распределения органического углерода в донных осадках Арктических морей / А.И. Данюшевская, Д.С. Яшин. О.В. Кириллов // Океанология. – 1980. – Т.20. – Вып. 2. –С.281-289.
24. Добровольский, А.Д. Моря СССР / А.Д. Добровольский, Б.С. Залогин. – М. : Изд-во МГУ, 1982. – 192 с.
25. Драчев, С.С. Тектоника рифтовой системы дна моря Лаптевых / С.С. Драчев // Геотектоника. – 2000. – Т. 6. – С. 43-58.
26. Дударев, О.В. Современный литоморфогенез на восточно-арктическом шельфе России: монография / О.В. Дударев [и др.]. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2016. – 192 с.
27. Дударев, О.В. Современное осадкообразование на приконтинентальном шельфе Восточно-Сибирского моря / О.В. Дударев [и др.] // Дальневосточные моря России. Кн. 2: Исследования морских экосистем и биоресурсов. – М. : 2007. – С. 382-391.
28. Дударев, О.В. Седиментационные обстановки на приконтинентальном шельфе Восточно-Сибирского моря / О.В. Дударев, И.П. Семилетов, А.Н. Чаркин, А.И. Боцул // Доклады Академии наук РАН. – 2006. – Т. 409. – № 6. – С. 822-827.
29. Зенкевич, Л.А. Биология морей СССР / Л.А. Зенкевич. – М. : АН СССР, 1963. – 510 с.

30. Зякун, А.М. Фракционирование изотопов углерода при росте метанобразующих бактерий на различных субстратах / А.М. Зякун [и др.]// Микробиология. – 1988. – Т. 50. – № 2. – С. 16-22.

31. Иванова, Н.М. Данные о геологическом строении шельфа моря Лаптевых по материалам сейсмических исследований / Н.М. Иванова, С.Б. Секретов, С.И. Шкарубо // Океанология. – 1989. – Т. XXIX. – Вып. 5. – С. 789-795.

32. Кленова, М.В. Геология Баренцева моря / М.В. Кленова. – М. : АН СССР, 1960. – 367 с.

33. Каменева, Г. И. Структура центральной части острова Врангеля / Г.И. Каменева // В кн. : Геология и полезные ископаемые Новосибирских островов и острова Врангеля. – Л. : НИИГА, 1975. – С. 72-77.

34. Каширцев, В.А. Органическая геохимия нафтидов востока Сибирской платформы / В.А. Каширцев. – Якутск : ЯФ изд-ва СО РАН, 2003. – 160 с.

35. Клёнова, М. В. Осадки Арктического бассейна по материалам дрейфа л/п "Г. Седов" / М.В. Кленова. – М. : Изд-во Акад. наук СССР. – 1962. – 105 с.

36. Кордиков. А.А. Осадки моря Лаптевых / А.А. Кордиков. – Тр. НИИГА. – Л.. М.: Главсевморпуть, 1952. – 152 с.

37. Кошелева, В.А. Донные осадки Арктических морей России / В.А. Кошелева, Д.С. Яшин. – М-во природ. ресурсов Рос. Федерации. Всерос. науч.-исслед. ин-т геологии и минер. ресурсов Мирового океана. - СПб: ВНИИОкеанология, 1999. - 286 с.

38. Кочетов, С.В. Оценка пресноводного баланса морей Лаптевых и Восточно-Сибирского / С.В. Кочетов, В.Е. Круглова, Л.А. Тимохов // Научные результаты экспедиции ЛАПЭКС-93. – СПб. : Гидрометеоиздат, 1994. – С. 107-118.

39. Кулакова, И.И. О возможном механизме синтеза ПАУ в процессах эндогенного минералообразования / И.И. Кулакова [и др.] // Доклады АН СССР Т.266. –1982. –№ 4. – С. 1001-1003.

40. Криотермия и натуральные газгидраты в Северном Ледовитом океане (под ред. В.А. Соловьева). – Л. : Изд-во: Севморгеология, 1987. – 150 с.

41. Леин, А.Ю. Биогеохимический цикл метана в океане / А.Ю. Леин, М.В. Иванов. – М. : Наука, 2009. – 567 с.
42. Леин, А.Ю. Геохимические особенности диагенеза голоценовых отложений в районе архипелага Шпицберген / А.Ю. Леин [и др.] // Океанология. – 2000. – Т. 40. – № 2. – С. 247-256.
43. Леин, А.Ю. Метан как источник органического вещества и углекислоты карбонатов на холодном сипе в Норвежском море / А.Ю. Леин [и др.] // Геохимия. – 2000. – № 3. – С. 268–281.
44. Лисицын. А.П. Ледовая седиментация в Мировом океане / А.П. Лисицын. – М.: Наука, 1994. – 448 с.
45. Лисицын, А. П. Глобальные закономерности распределения жизни в океане и их отражение в составе осадков. Образование и распределение биогенных осадков / А. П. Лисицын, М. Е. Виноградов // Известия АН СССР. – 1982. – Сер. геол. – № 4. – С. 5-24.
46. Лихт, Ф.Р. Структура осадков и фации Японского моря / Ф.Р. Лихт [и др.]. – Владивосток, 1983. – 283 с.
47. Лобковский, Л.И. О процессах газовыделения и деградации подводных многолетнемерзлых пород на шельфе моря Лаптевых / Л.И. Лобковский [и др.] // Океанология. – 2015. – Т. 55. – № 2. – С. 312-320.
48. Макогон, Ю.Ф. Природные газовые гидраты: распространение, модели образования, ресурсы / Ю.Ф. Макогон // Российский химический журнал. – 2003. – Т. XLVII. –№ 3. – С. 70-79.
49. Марченко, Н. Моря Российской Арктики. Условия навигации и происшествия / Н. Марченко. –Berlin : Springer-Verlag, 2012. – 274 с.
50. Меленевский, В.Н. Диагенетическая трансформация органического вещества голоценовых осадков Черного моря по данным пиролиза / В.Н. Меленевский, С.В. Сараев, Е.А. Костырева, В.А. Каширцев // Геология и геофизика. – 2017. – Т.58. – №2. – С. 273 – 289.
51. Меленевский, В.Н. Результаты исследования органического вещества современных осадков озера Белое (Западная Сибирь) по данным

пиролитических методов / В.Н. Меленевский, Г.А. Леонова, А.С. Конышев // Геология и геофизика. – 2011. – Т.52. – №6. – С. 751 – 762.

52. Могилевский, Г.А. Микробиологический метод поисков газовых и нефтяных залежей / Г.А. Могилевский. – БТЭИ Цимтнефти. – Гостоптехиздат, 1953. –46 с.
53. Немировская, И.А. Углеводороды в водах и осадках прибрежных морских районов Арктики / И.А. Немировская // Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. – 2017. – Т. XXVIII. – №1. – С. 41-55.
54. Немировская, И.А. Углеводороды в океане (снег-лед-вода-донные осадки) / И.А. Немировская. – М. : Научный мир, 2004. – 328 с.
55. Никитин, М.М. Характеристика гидрологических условий Восточно-Сибирского моря зимой / М.М. Никитин // Труды ААНИИ. – Л. : Гидрометеоиздат. – 1976. – Т. 124 – С. 99-124.
56. Никифоров, С.Л. Подводные аккумулятивные формы на шельфе Восточно-Сибирского моря / С.Л. Никифоров // Геология и геоморфология шельфов и материковых склонов. – М.: Наука, 1985. – С. 96-101.
57. Никифоров, Е.Г. Закономерности формирования крупномасштабных колебаний гидрологического режима Северного Ледовитого океана / Е.Г. Никифоров, А.О. Шпайхер. – Л. : Гидрометеоиздат, 1980. – 268 с.
58. Павлидис, Ю.А. Арктический шельф: позднечетвертичная история как основа прогноза развития / Ю.А. Павлидис, А.С. Ионин, Ф.А. Щербаков, Н.Н. Дунаев. – М. : ГЕОС, 1998. –187 с.
59. Панова, Е.В. Литологические особенности донных осадков и их влияние на распределение органического материала на территории Восточно-Сибирского шельфа / Е.В. Панова [и др.] // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328. – №8. – С. 94-105.
60. Петров, А.А. Изопреноидные углеводороды нефти / А.А. Петров, Н.Н. Абрютина // Успехи химии. – 1989. – 58(6). – С. 983–1005.

61. Петров, А.А. Углеводороды нефти / А.А. Петров. – М. : Наука, 1984. – 264 с.
62. Петрова, В.И. Геохимия органического вещества донных отложений Центрально-Арктических поднятий Северного Ледовитого океана / В.И. Петрова, Г.И. Батова, А.В. Куршева, И.В. Литвиненко // Геология и геофизика. – 2010. – Т. 51. – № 1. – С. 113—125
63. Петрова, В.И. Геохимия полициклических ароматических углеводородов донных осадков Восточно-Арктического шельфа / В.И. Петрова [и др.] // Океанология. – 2008. – Т. 48. – № 2. – С. 215—223
64. Петрова В.И. Корреляционная диагностика УВ аномалий в донных осадках Арктического шельфа /. В.И.Петрова, Г.И.Батова, М.А.Галишев // Геохимия. – 2000. – № 3. – С. 301—308.
65. Петрова, В.И. Геохимия полициклических ароматических углеводородов в донных осадках Мирового океана : дис. … д-ра геол.-мин. наук : 04.00.10, 04.00.02 / Петрова Вера Игоревна. – С.-Петербург, 1998. – 296 с.
66. Петрова, В.И. Геохимия ПАУ в осадках полярных зон Мирового океана / В.И. Петрова // В сб. : Органическое вещество донных отложений полярных зон Мирового океана. – Л. : Недра, 1990. – С. 70-125.
67. Пивоваров, С.В. Химическая океанография арктических морей России / С.В. Пивоваров. – СПб: Гидрометеоиздат, 2000. – 88 с.
68. Пипко, И.И. Характерные особенности динамики карбонатных параметров вод восточной части моря Лаптевых / И.И. Пипко, С.П. Пугач, И.П. Семилетов // Океанология. – 2015. – Т. 55 . – №1. – С. 78-92.
69. Пипко, И.И. Изменчивость параметров карбонатной системы в прибрежно-шельфовой зоне Восточно-Сибирского моря в осенний сезон / И.И. Пипко [и др.] // Океанология. – 2008. – Т. 48. – №1. – С. 59-72.
70. Племенков, В.В. Химия изопреноидов. Глава 6. Сесквитерпены / В.В. Племенков // Химия растительного сырья. – 2006. – №4. – С. 59-86.
71. Племенков, В.В. Введение в химию природных соединений / В.В. Племенков. – Казань, 2001. – 376 с.

72. Погребицкий, Ю.Е. Геодинамическая система Северного Ледовитого океана и ее структурная эволюция / Ю.Е. Погребицкий // Советская геология. – 1976. – № 12. – С. 3–22.

73. Полякова, Е.И. Арктические моря Евразии в позднем кайнозое / Е.И. Полякова. – М.: Науч. мир, 1997. – 146 с.

74. Пугач, С.П. Изменчивость растворенного органического вещества на шельфе морей Восточной Арктики : дис. … канд. геогр. наук : 25.00.28 / Пугач Светлана Петровна. – Владивосток, 2015. – 120 с.

75. Пугач, С.П. Оптические характеристики растворенного окрашенного органического вещества на Восточно-Сибирском шельфе / С.П. Пугач [и др.] // Доклады Академии Наук. – 2015. – Т. 465, №5.

76. Ровинский, Ф.Л., Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов / Ф.Л. Ровинский, Т.А. Теплицкая, Т.А. Алексеева. – Л. : Гидрометеоиздат, 1988. – 222 с.

77. Романкевич. Е.А. Цикл органического углерода в арктических морях России / Е.А. Романкевич, А.А. Ветров. – М.: Наука, 2001. – 302 с.

78. Саввичев, А.С. Микробные процессы циклов углерода и серы в Карском море / А.С. Саввичев [и др.] // Океанология. – 2010. – Т. 50. – №6. – С. 942-957.

79. Савельева. Н. И. Особенности термохалинной и гидрохимической структуры вод юго-восточной части моря Лаптевых / Н.И. Савельева, А.Н. Салюк, Л.Н. Пропп // Океанология. – 2010. – Т.50. – № 6. – С.918-925.

80. Сакс, В. Н. Условия образования донных осадков в арктических морях СССР / В.Н. Сакс. – М.; Л.: Изд-во Главсевморпути, 1952. 140 с.

81. Сафронов, А.Ф. Геологические ресурсы углеводородов шельфа моря Лаптевых / А.Ф. Сафронов [и др.] // Геология и геофизика. – 2013. – Т. 54. – №3. – С. 1275-1279.

82. Семенов, Ю.П. Геоморфология дна моря Лаптевых / Ю.П. Семенов, Е.П. Шкатов // Геология моря. – Л.: Гидрометеоиздат, 1971. – Вып. 1. – С. 211-218.

83. Семилетов. И.П. Разрушение мерзлых пород побережья как важный фактор в биогеохимии шельфовых вод Арктики / И.П. Семилетов // Доклады Академии наук. – 1999. –Т. 368. № 5. – С. 679-682.

84. Сергиенко, В.И. Деградация подводной мерзлоты и разрушение гидратов шельфа морей Восточной Арктики как возможная причина «метановой катастрофы»: некоторые результаты комплексных исследований 2011 года / В.И. Сергиенко [и др.] // Доклады Академии Наук. – 2012. – Т. 446. – № 3. – С. 330-335.

85. Советская Арктика: моря и острова Северного Ледовитого океана. – М. : Наука, 1970. – 525 с.

86. Смирнов, Б.А. Общая схема образования углеводородов в процессе седиментации органического вещества в Мировом океане / Б.А. Смирнов // Океанология. – 1980. – Т. 20. – №5. – С.856-865.

87. Спижарский, Т.Н. Тектоника. Сибирская платформв / Спижарский Т.Н. // Геологическое строение СССР. – М. : Госгеолтехиздат, 1958. – Т. 3. – С. 35—47.

88. Старобинец, И.С. Газо-геохимические показатели нефтегазоносности и прогноз состава углеводородных скоплений / И.С. Старобинец.– М. : Недра, 1986. .– 200 с.

89. Старобинец, И.С. Извлечение и анализ рассеянных газов при геохимических поисках залежей углеводородов / И.С. Старобинец. – Москва : Недра, 1977. – 143 с.

90. Суховей, В.Ф. Моря Мирового океана / В.Ф. Суховей. – Л. : Гидрометеоиздат, 1986. – 287 с.

91. Тиссо, Б. Образование и распространение нефти / Б. Тиссо, Д. Вельте // М. : Мир, 1981. – 502 с.

92. Томирдиаро, С.В. Голоценовое термоабразионное формирование шельфа

93. восточноарктических морей СССР / С.В. Томирдиаро // Доклады Академии наук СССР. – 1974. – Т. 219. – № 1. – С.179-182.

94. Флоровская, В.Н. О связи ПАУ современных океанических осадков с тектонически активными зонами земной коры / В.Н. Флоровская [и др.] // В кн. : Дегазация Земли и геотектоника. – М., Наука, 1980. – С.251-256.

95. Хант, Дж. Геохимия и геология нефти и газа / Дж. Хант. – Москва : Мир, 1982. – 706 с.

96. Хаин, В.Е. От Гипербореи к Арктиде: к проблеме докембрийского кратона Центральной Арктики / В.Е. Хаин, Н.И. Филатова // Доклады Академии наук. – 2009. – Т. 428. – № 2. – С. 220-224.

97. Хименков, А.Н. Введение в структурную криологию / А.Н. Хименков , А.В. Брушков. – М. : Наука, 2006. – 279 с.

98. Шакиров, Р.Б. газогеохимические аномалии в осадках Восточно-Сибирского моря / Р.Б. Шакиров, А.В. Сорочинская, А.И. Обжиров // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. – 2013. – №1. – Вып. 21. – С. 98-110.

99. Шахова, Н. Е. Метан в морях Восточной Арктики: избранные результаты исследования (1994-2014) / Н. Е. Шахова, И. П. Семилетов // Проект «Поисковые и фундаментальные научные исследования в интересах развития Арктической зоны Российской Федерации на 2014 год» . – 2014. – 28 с.

100. Abrams, M. Evaluation of Near-Surface Gases in Marine Sediments to Assess Subsurface Petroleum Gas Generation and Entrapment/ M. Abrams // Geosciences. – 2017. – V. 7 (35). – 29 p.

101. Abrams, M. Surface sediment gases as indicators of subsurface hydrocarbons – examining the record in laboratory and field studies / M. Abrams and N. Dahdah // Marine and Petroleum Geology. – 2010. – V. 27. – P.273-284.

102. Abrams, M. A. Significance of hydrocarbon seepage relative to petroleum generation and entrapment / M.A. Abrams // Marine and Petroleum Geology. – 2005. – V. 22. – P. 457–477.

103. Aller, R.C. Carbon remineralization in the Amazon-Guianas tropical mobile mudbelt: A sedimentary incinerator / R.C. Aller, N.E. Blair // Continental Shelf Research. – 2006. – V. 26. – P.2241–2259.

104. Aloisi, G. CH_4-consuming microorganisms and the formation of carbonate crusts at cold seeps / G. Aloisi [et al.] // Earth and Planetary Science Letters. – 2002. – V. 203. – P. 195-203.

105. Alperin. M. J. Geochemical observations supporting anaerobic methane oxidation / M.J. Alperin, W.S. Reeburgh // Microbial Growth on C1 Compounds. – Eds. R.L. Crawford, R.S. Hanson. – American Society for Microbiology, 1984. – P. 282-289.

106. Andersen, O.G.H. Primary production, chlorophyll, light, and nutrients beneath the Arctic sea ice / O.G.H. Andersen // In: The Arctic Seas, climatology, oceanography, Geology and Biology. – Ed. Y. Herman. – New York : Van Nostrand Reinhold, 1989. – P. 147-191.

107. Anderson, L.G. Shelf–Basin interaction along the East Siberian Sea / L. G. Anderson [et al.] // Ocean Science. – 2017. – V. 13. – P. 349-363.

108. Anderson, L.G. Export of calcium carbonate corrosive waters from the East Siberian Sea / L.G. Anderson [et al.] // Biogeosciences. – 2017. – V. 14. – P. 1811-1823.

109. Anderson, L. G. East Siberian Sea, an Arctic region of very high biogeochemical activity / L.G. Anderson [et al.] // Biogeosciences. – 2011. – V.8. – P.1745–1754.

110. Archer, D. Time-dependent response of the global ocean clathrate reservoir to climatic and anthropogenic forcing / D. Archer, B. Buffett // Geochemistry, Geophysics, Geosystems. – 2005. – V. 6. – Q03002.

111. Arrigo, K.R. Secular trends in Arctic Ocean net primary production / K.R. Arrigo, G. van Dijken // Journal of Geophysical Research. – 2011. – V. 116. – C09011.

112. Barnes, P.W. Ice-rafting of fine-grained sediment. a sorting and transport mechanism. Beaufort Sea, Alaska / P.W. Barnes, E. Reimnitz . D. Fox // Journal of Sedimentary Petrology. – 1982. – V. 52 (2). – P. 493-502.

113. Bergamaschi, B.A. The effect of grain size and surface area on organic matter. lignin and carbohydrate concentration, and molecular compositions in

Peru Margin sediments / Bergamaschi B.A. [et al.] // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1997. – V. 61 (6). – P.1247–1260.

114. Bernard, B.B. Methane in marine sediments / B.B. Bernard // Deep-Sea Research. – 1979. – V. 26. – P. 429-443.

115. Blair, N. E. The fate of terrestrial organic carbon in the Marine environment / N.E. Blair, R.C. Aller // Annual Review of Marine Science. – 2012. – V. 4. – P. 401-423.

116. Blumenberg, M. Biosynthesis of hopanoids by sulfate-reducing bacteria (genus Desulfovibrio) / M. Blumenberg [et al.] // Environmental Microbiology. – 2006. – V. 8. – P. 1220-1227.

117. Brassell, S. C. Fluctuations in biological marker composition within a Cenomanian black shale from the Angola Basin / S.C. Brassell, P. Farrimond // Mitteilungen aus dem Geologisch-Paläontologischen Institut der Universität Hamburg. – 1986. – V. 60. – P. 311 – 338.

118. Bröder, L. Fate of terrigenous organic matter across the Laptev Sea from the mouth of the Lena River to the deep sea of the Arctic interior / L. Bröder [et al.] // Biogeosciences. – 2016. – V. 13. – P.5003-5019.

119. Brunauer, S. Adsorption of gases in multimolecular layers / S. Brunauer. P.H. Emmett. E. Teller // Journal of the American Chemical Society. – 1938. – V. 60. – P.309–319.

120. Charkin, A. N.: Seasonal and interannual variability of sedimentation and organic matter distribution in the Buor-Khaya Gulf: The primary recipient of input from Lena River and coastal erosion in the southeast Laptev Sea / A.N. Charkin [et al.] // Biogeosciences. – 2011. – V. 8 (9). – P.581–2594.

121. Charkin, A. N.: Discovery and characterization of submarine groundwater discharge in the Siberian Arctic seas: a case study in the Buor-Khaya Gulf, Laptev Sea/ A.N. Charkin [et al.] // The Cryosphere. – 2017. – V. 11. – P. 2305-2327.

122. Claypool G.E., Kaplan I.R. The origin and distribution of methane in marine sediments / G.E. Claypool, I.R. Kaplan //In: Natural Gases in Marine Sediments. – Ed. I.R. Kaplan. N.Y. – L. : Plenum Press, 1974. – P. 99-139.

123. Disnar, J.-R. Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis : scope and limitation / J.-R. Disnar [et al.] // Organic Geochemistry. – 2003. – V. 34. – P. 327-343.

124. van der Donk, W. Bacteria Do It Differently: An Alternative Path to Squalene / W. van der Donk // ACS Central Science. – 2015. – V.1 (2). – P.64 – 65

125. Drachev, S.S. Structure and geology of the continental shelf of the Laptev Sea, Eastern Russian Arctic/ S.S. Drachev, L.A. Savostin, V. G. Groshev, I. E. Bruni // Tectonophysics. – 1998. – V. 298. – P. 50- 51.

126. Dudarev, O. V. Deposition settings on the continental shelf of the East Siberian Sea / O. Dudarev, I. Semiletov, A. Charkin, A. Botsul // Proceedings Doklady Earth Sciences. – 2006. – V. 409. – P. 1000–1005.

127. Feng, X. Differential mobilization of terrestrial carbon pools in Eurasian Arctic river basins / X. Feng [et al.] // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 2013. – V. 110 (35). – P. 14168-14173.

128. Feng, X. Multi-molecular tracers of terrestrial carbon transfer across the pan-Arctic – Part 1: Comparison of hydrolysable components with plant wax lipids and lignin phenols / X. Feng [et al.] // Biogeosciences. – 2015. – Vol. 12. – P. 4721-4767.

129. Forest, A., Carbon biomass, elemental ratios (C:N) and stable isotopic composition (δ 13C, δ 15N) of dominant calanoid copepods during the winter-to-summer transition in the Amundsen Gulf (Arctic Ocean) / A. Forest [et al.] // Journal of Plankton Research. – 2011. – V. 33 (3). – P. 161–178.

130. Franke, D. Geology of the East Siberian Sea, Russian Arctic, from seismic images: structures, evolution, and implications for the evolution of the Arctic

Ocean Basin / D. Franke, K. Hinz, C. Reichert // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. – 2004. – V. 109. – B07106.

131. Franke, D. The Laptev Sea Rift / D. Franke, K. Hinz, O. Oncken // Marine and Petroleum Geology. – 2001. . – V. 18. – P. 1083-1127.

132. Franke, D. Tectonics of the Laptev Sea-Moma 'Rift' region: Investigation with seismological broadband data / D. Franke, F. Krüger, K. Klinge // Journal of Seismology. – 2000. – V. 4. – P.99-116.

133. Fuex, A. N. Experimental evidence against an appreciable isotopic fractionation of methane during migration / A.N. Fuex //In: Advances in Organic Geochemistry. – Eds. A.G. Douglas, J.R. Maxwell. – Pergamon, Oxford, 1980. – P. 725-732.

134. Gilmer, H.B. The study of multicomponent gas-solid equilibrium at high pressures by gas chromatography: Part II. Generalization of the theory and application to the methane-propane-silica gel system / H.B. Gilmer, R. Kobayshi // AIChE Journal. – 1965. – V. 11 (4). – P. 702

135. Goñi, M.A. Distribution and sources of organic matter in surface marine sediments across the North American Arctic margin / M.A. Goñi [et al.] // Journal of Geophysical Research. – 2013. – V. 118 (9). – P.4017-4035.

136. Gordeev, V.V. River input / V.V. Gordeev, V. Rachold // The Organic Carbon Cycle in the Arctic Ocean. – Eds. R. Stein, R.W. Macdonald. – Berlin : Springer, 2004. – P. 33-41.

137. Gosselin, M. New measurements of phytoplankton and ice algal production in the Arctic Ocean / M. Gosselin [et al.] // Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography. – 1997. – V. 44 (8). – P. 1623-1625.

138. Grigoriev, M.N. Organic carbon input to the Arctic Seas through coastal erosion / M.N. Gordeev [et al.] // The Organic Carbon Cycle in the Arctic Ocean. – Eds. R. Stein, R.W. Macdonald. – Berlin : Springer, 2004. – P. 41-45.

139. Gschwend, P.M. On the formation of perylene in recent sediments: Kinetic models / P.M. Gschwend, P.H. Chen, R.A. Hites // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1983. – V. 47. – P. 2115-2119.

140. Harwood, J.H. Quantitative aspects of growth of the methane-oxidizing bacterium Methilococcus capsulatus on methane in snake flasks and conditions chemostate culture / J.H. Harwood, P. Pirt // Journal of Applied Bacteriology. – 1972. – V. 35. – P. 597-607.

141. Hedges, J.I. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis / J. I. Hedges, R. G. Keil // Marine Chemistry. – 1995. – V. 49. – P. 81 – 115.

142. Helmke, E. Microbial communities at non/volcanic and volcanic sites of the Gakkel ridge / E. Helmke [et al.] // EOS Transactions, American Geophysical Union. – 2007. – Fall Meeting Abstracts. – OS42A-01.

143. Horvitz, L. On geochemical prospecting / L. Horvitz // I, Geophysics. – 1939. – V. 4 (2). – P. 210–229.

144. Horvitz, L. Vegetation and geochemical prospecting for petroleum / L. Horvitz // AAPG Bulletin. –1972. – V. 56 (5). – P. 925–940.

145. Horvitz, L. Geochemical exploration for petroleum / L. Horvitz // Science. – 1985. –V. 229 (4716). – P. 821–825.

146. Hugelius, G. Estimated stocks of circumpolar permafrost carbon with quantified uncertainty ranges and identified data gaps / G. Hugelius [et al.] // Biogeosciences. – 2014. – V. 11. – P. 6573-6593.

147. IPCC, Climate Change 2007: The Physical Science Basis / Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. – Cambridge : Cambridge University Press, 2007. – P. 996.

148. Jakobsson, M. Evidence for an ice shelf covering the central Arctic Ocean during the penultimate glaciation / M. Jakobsson [et al.] // Nature Communications. – 2016. – V. 7. – 10365.

149. Jakobsson, M. An improved bathymetric portrayal of the Arctic Ocean: implications for ocean modeling and geological. geophysical and oceanographic analyses / M. Jakobsson [et al.] // Geophysical Research Letters. – 2008. – V. 35. – L07602.

150. Jakobsson, M. Hypsometry and volume of the Arctic Ocean and its constituent seas // Geochemistry, Geophysics, Geosystems. – 2002. – V.3. – P.1-18.

151. Jorgansen, B. B. Sulfate reduction and anaerobic methane oxidation in Black Sea sediments / B.B. Jorgansen, A. Weber, J. Zopfi // Deep-Sea Research I. – 2001. – V. 48. – P. 2097-2120.

152. Joye, S.B. The anaerobic oxidation of methane and sulfate reduction in sediments from Gulf of Mexico cold seeps /S.B. Joye // Chemical Geology. – 2004. –V.205. –P.219 – 238.

153. Karlsson, E.S. Carbon isotopes and lipid biomarker investigation of sources. transport and degradation of terrestrial organic matter in the Buor-Khaya Bay. SE Laptev Sea / E.S. Karlsson [et al.] // Biogeosciences. – 2011. – V. 8. – P.1865–1879.

154. Keil, R.G. 12.12 – Mineral matrices and organic matter / R.G. Keil, L.M. Mayer // In Treatise on Geochemistry. Second edition. – Eds. H.D. Turekian. K.K. – Elsevier. Oxford, 2014. – P.337–359.

155. Keil, R.G. Sorptive preservation of labile organic-matter in marine sediment / R.G. Keil, D.B. Montlucon, F.G. Prahl, J.I. Hedges // Nature. – 1994. – V. 370 (6490). – P.549–552.

156. Kennish, M.J. Practical handbook of Estuarine and Marine Pollution / M.J. Kennish. – CRC Press, 1997. – 480 p.

157. Kleiber, H.P. Late Pleistocene paleoriver channels on the Laptev Sea shelf - implications from sub-bottom profiling / H.P. Kleiber, F. Niessen // In: Land-ocean Systems in the Siberian Arctic: dynamics and history. – Eds. H. Kassens, H.A. Bauch, I.A. Dmitrenko, H. Eicken, H.-W. Hubberten, M. Melles, J. Thiede, L.A. Timokhov. – Berlin : Springer, 1999. – P. 657-665.

158. Lee, S.H. Phytoplankton production from melting ponds on Arctic sea ice / S.H. Lee [et al.] // Journal of Geophysical Research. – 2012. – V. 117. – C04030.

159. Leifer, I. Sonar gas flux estimation by bubble insonification: application to methane bubble flux from seep areas in the outer Laptev Sea / I. Leifer, D.

Chernykh, N. Shakhova, I. Semiletov // The Cryosphere. – 2017. – V. 11. – P. 1333-1350.

160. Lengeler, J.W. Biology of the Prokaryotes / J.W. Lengeler. – Stuttgart, Thieme, 1999. – P.796.

161. Lipiatou, E. Fluxes and transport of anthropogenic and natural polycyclic aromatic hydrocarbons in the western Mediterranean Sea / E. Lipiatou, A. Saliot // Marine Chemistry. – V. 32. – P. 51-71.

162. Llopiz, P. Prokaryotic triterpenoids: O-alpha-D-glucuronopyranosyl bacteriohopanetetrol, a novel hopanoid from the bacterium Rhodospirillum rubrum / P. Llopiz, S. Neunlist, M. Rohmer // Biochemical Journal. – 1992. –V. 287. – P. 159- 161.

163. MacCave, I.N. Sortable silt and fine sediment size/composition slicing: Parameters for palaeocurrent speed and palaeoceanography / I.N. MacCave, B. Manighetti, S.G. Robinson // Paleoceanography. – 1995. – V. 10 (3). – P. 593-610.

164. Ecological significance of salp fecal pellets collected be sediment trap experiments in the eastern North Pacific / H. Matsueda, N. Handa, L. Inoue, H. Takano // Marine Biology. –1986. –V.91. – P.421 – 431.

165. Matsumoto, G.I., Geochemical features of hydrocarbon and fatty acid in sediments of the inland hydrothermal environments of Japan / G.I. Matsumoto, K. Watanuki // Organic Geochemistry. – 1990. – V.15. – P.199 – 208

166. Mayer, L.M. Surface-area control of organic-carbon accumulation in continental-shelf sediments / L.M. Mayer // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1994. – V.58. – P.1271-1284.

167. Milkov, A.V. Molecular and stable isotope compositions of natural gas hydrates: A revised global dataset and basic interpretations in the context of geological settings / A.V. Milkov // Organic Geochemistry. – 2005. – V. 36 (5). – P. 681-702.

168. Moldowan, J. M. Rearranged hopanes in sediments and petroleum / J.M. Moldowan // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1991. – V. 55. – P. 3333–3353.

169. Naudts, L. Geological and morphological setting of 2778 methane seeps in the Dnepr paleo-delta, northwestern Black Sea / L. Naudts [et al.] // Marine Geology. – 2006. – V.227 (3-4). – P.177-199.

170. Neff, J. C. Seasonal changes in the age and structure of dissolved organic carbon in Siberian rivers and streams / J.C. Neff [et al.] // Geophysical Research Letters. – 2006. – V. 33. – L23401.

171. Nelson, H. Displacement of Yukon-derived sediment from Bering Sea to Chukchi Sea during Holocene time / H. Nelson, J.S. Creager //Geology. – 1977. – Vol. 5 (3). – P. 141-146.

172. Nicolsky, D.J. Modeling sub-sea permafrost in the East Siberian Arctic Shelf: The Laptev Sea region / D.J. Nicolsky [et al.] // Journal of Geophysical Research: Earth Surface. – 2012. – V. 117. – F03028.

173. Neunlist, S. The hopanoids of the purple non-sulfur bacteria Rhodopseudomonas palustris and Rhodopseudomonas acidophila and the absolute configuration of bacteriohopanetetrol / S. Neunlist, P. Bisseret, M. Rohmer // European Journal of Biochemistry. – 1988. – V. 171 (1-2). – P. 245-252.

174. O'Regan, M. De Long Trough: A newly discovered glacial trough on the East Siberian Continental Margin / M. O'Regan [et al.] // Climate of the Past. – 2017. – V. 13. –P. 1269-1284.

175. Paech, H. New Results of the Moma Rift System and Coeval Structures in Yakutia, Russian Federation / H. Paech [et al.] // Polarforschung. – 2000. – V. 68. – P. 59-63.

176. Peckmann, J. Cold seep deposits of Beauvoisin (Oxfordian; southeastern France) and Marmorito (Miocene; northern Italy): microbially induced authigenic carbonates / J. Peckmann [et al.] // International Journal of Earth Sciences. – 1999. – V.88. – P.60 – 75.

177. Peters, K.E. The Biomarker Guide. Volume 1: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. Volume 2: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History. / K.E. Peters, C.C. Walters, J.M. Moldowan. – Cambridge University Press. – Second Edition. – 2008. – 492 p.

178. Pipko, I. I. Interannual variability of air-sea CO2 fluxes and carbon system in the East Siberian Sea / I. I. Pipko [et al.] // Biogeosciences. – 2011. – V. 8. – P. 1987-2007.

179. Price, L. C. Microbial soil surveying: preliminary results and implications for surface geochemical oil exploration / L. C. Price //: Association Petroleum Geochemical Explorationists Bulletin. – 1993. – V. 9. – P. 81–129.

180. Price, L.C., 1986, A critical overview and proposed working model of surfacegeochemical exploration / L.C. Price // in Unconventional Methods in Exploration for Petroleum and Natural Gas IV. – Ed. M. J. Davidson. – Dallas, Texas, Southern Methodist Univ. Press, 1986. – P. 81–129.

181. Proshutinsky, A.Y. Two circulation regimes of the wind-driven Arctic Ocean / A.Y. Proshutinsky, M.A. Johnson // Geophysical Research Letters – 1997. – V. 102 (6). – P. 12493-12514.

182. Rachold, V. Expedition to the Lena River in July-August 1994 / V. Rachold, J. Hemel, V.N. Korotaev // Reports on Polar and Marine Research. – 1995. – V. 182. – P. 181-195.

183. Reeburgh, W.S. Coupling of the carbon and sulfur cycles through anaerobic methane oxidation / W.S. Reeburgh // Evolution of the Global Biogeochemical Sulphur Cycle. SCOPE 39. – N.Y. : Willey. – 1989. – P. 149-159.

184. Responding to Oil Spills in the US Arctic Marine Environment / Committee on Responding to Oil Spills in the U.S. Arctic Marine Environment. – Washington : The National Academic Press, 2014. – 210 p.

185. Rohmer, M. Distribution of Hopanoid Triterpenes in Prokaryotes / M. Rohmer, P. Bouvier-Nave, G. Ourisson // Journal of General Microbiology. – 1984. – V. 130. – P. 1137-1150.

186. Romanovskii, N. N. Offshore permafrost and gas hydrate stability zone on the shelf of East Siberian Seas / N.N. Romanovskii [et al.] // Geo-Marine Letters. – 2005. –V. 25. – P. 167–182.

187. Sakshaug, E. Primary and secondary production in the Arctic Seas / E. Sakshaug // In: The organic carbon cycle in the Arctic Ocean. – Eds. R. Stein, R.W. Macdonald. – Berlin : Springer-Verlag, 2004. – P. 57-82.

188. Sanchez-Garcia, L. Characterization of Three Regimes of Collapsing Arctic Ice Complex Deposits on the SE Laptev Sea Coast using Biomarkers and Dual Carbon Isotopes / L. Sanchez-Garcia [et al.] // Permafrost and Periglacial Processes. – 2014. – V. 25(3). – P. 172 - 183.

189. Sapart, C. J. The origin of methane in the East Siberian Arctic Shelf unraveled with triple isotope analysis / C.J. Sapart [et al.] // Biogeosciences. – 2017. – V. 14. – P. 2283-2292.

190. Schaeffer, P. An unusual aromatization process of higher plant triterpenes in sediments. P. Schaeffer, J.-M. Trendel, P. Albrecht // Organic Geochemistry. – 1995. – V. 23 (3). – P.273-275.

191. Schumacher, D. Surface geochemical exploration for petroleum / D. Schumacher // In: Exploring for Oil and Gas Traps: AAPG Treatise of Petroleum Geology Handbook. – Eds. T. Beaumont and N. Foster. – 1999. – P. 18-1 to 18-27.

192. Schumacher, D. (1995). Surface geochemistry in petroleum exploration / D. Schumacher // Organic Geochemistry. – 1995. – V.23 (4). – P.368

193. Semiletov, I. P. Acidification of East Siberian Arctic Shelf waters through addition of freshwater and terrestrial carbon / I.P. Semiletov [et al.] // Nature Geoscience. – 2016. – V. 9. – P. 361-365.

194. Semiletov, I. P. On Carbon Transport and Fate in the East Siberian Arctic Land-Shelf-Atmosphere System / I. P. Semiletov [et al.] // Environmental Research Letters. – 2012. – V.7. – 15201.

195. Semiletov, I.P. Carbon transport by the Lena River from its headwaters to the Arctic Ocean. with emphasis on fluvial input of terrestrial particulate organic

carbon vs. carbon transport by coastal erosion / I. P. Semiletov [et al.] // Biogeosciences. – 2011. – V. 8. – P. 2407–2426.

196. Semiletov, I.P. Carbonate chemistry dynamics and carbon dioxide fluxes across the atmosphere-ice-water interfaces in the Arctic Ocean: Pacific sector of the Arctic /I.P. Semiletov, I.I. Pipko, I. Repina, N.E. Shakhova // Journal of Marine Systems. – 2007. – V. 66 (1–4). – P. 204–226.

197. Semiletov, I. The East Siberian Sea as a transition zone between Pacific-derived waters and Arctic shelf waters / I. Semiletov [et al.] // Geophysical Research Letters. – 2005. – V.32 (10). – L10614.

198. Semiletov, I.P. The Dispersion of Siberian River Flows into Coastal Waters: Meteorological. Hydrological and Hydrochemical Aspects / I. P. Semiletov [et al.] // The freshwater budget of the Arctic Ocean. – Ed. E.L. Lewis. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2000. – P. 323-366.

199. Semiletov, I. P. Destruction of the coastal permafrost ground as an important factor in biogeochemistry of the Arctic Shelf waters / I. P. Semiletov // Trans. (Doklady) Russian Academy of Sciences. –1999. – 368. – P. 679–682 (in English).

200. Shakhova, N. Current rates and mechanisms of subsea permafrost degradation in the East Siberian Arctic Shelf / N. Shakhova [et al.] // Nature Communications. – 2017. – V. 8.

201. Shakhova, N. The East Siberian Arctic Shelf: towards further assessment of permafrost-related methane fluxes and role of sea ice / N. Shakhova [et al.] // Philosophical Transactions of the Royal Society A. – 2015. – V. 373.

202. Shakhova, N. Ebullition and storm-induced methane release from the East Siberian Arctic Shelf / N. Shakhova [et al.] // Nature Geoscience. – 2014. – V.7. – P. 64-70.

203. Shakhova, N. Extensive methane venting to the atmosphere from sediments of the East Siberian Arctic Shelf / N. Shakhova [et al.] // Science. – 2010. – V.327. – P. 1246–1250.

204. Shakhova N, Geochemical and geophysical evidence of methane release from the inner East Siberian Shelf / N. Shakhova [et al.] // Journal of Geophysical Research. – 2010. –V.115.doi:10.1029/2009JC005602.

205. Shakhova, N. Modern role of the East Siberian Arctic Shelf in the methane cycle / N. Shakhova, S. I. Sergienko and I. P. Semiletov// Herald of the Russian Academy of Sciences. – 2009. – V.79 (6) – P.507–518. Translated in English by Springer.

206. Shepard, F.P. Nomenclature based on sand–silt– clay ratios / F. P. Shepard // Journal of Sedimentary Petrology. –1954. – V. 24 (3). – P. 151–158.

207. Sinninghe Damste, J.S. Early diagenesis of bacteriohopanepolyol derivatives: Formation of fossil homohopanoids / J.S. Sinninghe Damste [et al.] // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1995. – V.59 (4). –P. 5141 – 5147.

208. Spencer, R.G.M. Detecting the signature of permafrost thaw in Arctic rivers / R.G.M. Spencer [et al.] // Geophysical Research Letters. – 2015. – V. 42. – P. 2830–2835.

209. Spencer, R. G. M. Source and biolability of ancient dissolved organic matter in glacier and lake ecosystems on the Tibetan Plateau / R.G.M. Spencer [et al.] // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2014. – V. 142. – P. 64–74.

210. Stein, R. Organic carbon budget: Arctic Ocean vs. Global Ocean / R. Stein and R.W. Macdonald // In: The organic carbon cycle in the Arctic Ocean. – Eds. R. Stein and R.W. Macdonald. – Berlin : Springer-Verlag, 2004. – P. 315-322.

211. Stein, R. Organofacies reconstruction and lipid geochemistry of sediments from the Galicia Margin, Northeast Atlantic (ODP Leg 103) / R. Stein [et al.] // Proceedings ODP, Scientific Results. – 1988. – V. 103. – P. 567-585.

212. Suzuki, N. Probable fungal origin of perylene in Late Cretaceous to Paleogene terrestrial sedimentary rocks of northeastern Japan as indicated from stable carbon isotopes / N. Suzuki, S. Yessalina, T. Kikuchi // Organic Geochemistry. – 2010. – V. 41 (3). – P. 234-241.

213. Tarnocai, C. Soil organic carbon pools in the northern circumpolar permafrost region / C. Tarnocai [et al.] // Global Biogeochemical Cycles. – 2009. – V.23. – GB2023.

214. Tesi, T. Composition and fate of terrigenous organic matter along the Arctic land–ocean continuum in East Siberia: Insights from biomarkers and carbon isotopes / T. Tesi [et al.] // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2014. – V. 133. – P. 235–256.

215. Tesi, T. Matrix association effects on hydrodynamic sorting and degradation of terrestrial organic matter during cross-shelf transport in the Laptev and East Siberian shelf seas / T. Tesi [et al.] // Journal of Geophysical Research: Biogeosciences. – 2016. – V.121. – P.731-752.

216. Tesi, T. Carbon geochemistry of plankton-dominated samples in the Laptev and East Siberian shelves: contrasts in suspended particle composition / T. Tesi [et al.] // Ocean Science. – 2017. – V. 13. – P. 735-748.

217. Thiel, V. Molecular signals for anaerobic methane oxidation in Black Sea seep carbonates and a microbial mat / V. Thiel [et al.] // Marine Chemistry. – 2001. – V.73. – P.97 – 112.

218. Tissot B.P. Petroleum Formation and Occurrence. / B.P. Tissot, D.H. Welte. – Second Revised and Enlareed Edition. – New York : Springer-Verlag, 1984. – 504 p

219. van Dongen, B.E. Contrasting lipid biomarker composition of terrestrial organic matter exported from across the Eurasian Arctic by the five great Russian Arctic / B.E. van Dongen, I. Semiletov, J.W.H. Weijers, Ö. Gustafsson // Global Biogeochemical Cycles. – 2008. – V. 22 (1). – GB1011.

220. Vetrov, A. A. Carbon Cycle in the Russian Arctic Seas / A.A. Vetrov, E.A. Romankevich // Berlin : Springer-Verlag. – 2004. –331 p.

221. Volkman, J.K Sterols and other triterpenoids: Source specificity and evolution of biosynthetic pathways / J.K. Volkman // Organic Geochemistry. – 2005. – V. 36. – P. 139-159.

222. Vonk, J. E. Selective preservation of old organic carbon fluvially released from sub-Arctic soils / J.E. Vonk, B.E. van Dongen, Ö. Gustafsson // Geophysical Research Letters. – 2010. – V. 37 (11). – L11605.

223. Vonk, J. E. Activation of old carbon by erosion of coastal and subsea permafrost in Arctic Siberia / J. E. Vonk [et al.] // Nature. – 2012. – V. 489(7414). – P. 137–140.

224. Vonk, J. E.. Preferential burial of permafrost-derived organic carbon in Siberian-Arctic shelf waters / J. E. Vonk [et al.] // Journal of Geophysical Research: Oceans. – 2014. – V.119. – P. 8410–8421.

225. Vonk, J. E. Permafrost-carbon complexities / J. E. Vonk, Ö.Gustafsson // Nature Geoscience. – 2013. – V. 6. – N. 9. – P. 675-676.

226. Vonk, J. E. Distinguishing between old and modern permafrost sources in the northeast Siberian land–shelf system with compound-specific δ2H analysis / J. E. Vonk [et al.] // The Cryosphere. – 2017. – V.11. – P.1879-1895.

227. Wakeham, S.G. Degradation and preservation of organic matter in marine sediments / S.G. Wakeham, E.A. Canuel. – In: Marine organic matter: the handbook of environmental chemistry, 2006– Ed. J.K. Volkman. – V. 2. – Berlin : Springer-Verlag. – P. 295–321

228. Xia, X. Isotope fractionation of methane during natural gas flow with coupled diffusion and adsorption/desorption / X. Xia, Y. Tang // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2012. – V. 77. – P. 489-503.

229. Yunker, M.B. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition / M.B. Yunker [et al.] // Orhanic Geochemistry. – 2002. – V. 33 (4). – P. 489-515.

230. Zimov, S.A. Permafrost carbon: Stock and decomposability of a globally significant carbon pool / S.A. Zimov [et al.] // Geophysical Research Letters. – 2006. – V.33. – L20502.