

## ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА МОРСКИХ ОСАДКОВ ОТ ДЕЛЬТЫ РЕКИ ИНДИГИРКИ ДО ГРАНИЦЫ ПОСТОЯННЫХ ЛЬДОВ В ВОСТОЧНО-СИБИРСКОМ МОРЕ

© 2019 г. В. С. Севастьянов<sup>а,\*</sup>, В. С. Федулов<sup>а</sup>, В. Ю. Федулова<sup>а</sup>, О. В. Кузнецова<sup>а</sup>,  
Н. В. Душенко<sup>а</sup>, С. Г. Наймушин<sup>а</sup>, А. В. Стенников<sup>а</sup>, А. П. Кривенко<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН  
Россия, 119991 Москва, ул. Косыгина, 19  
e-mail: \*vsev@geokhi.ru

Поступила в редакцию 06.11.2018 г.  
После доработки 08.11.2018 г.  
Принята к публикации 08.11.2018 г.

Выделены углеводородные газы ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ) и  $\text{CO}_2$  с очень низкой концентрацией из различных горизонтов морского осадка глубиной до 2 м на континентальном шельфе Восточно-Сибирского моря в разрезе от устья р. Индигирки до границы постоянных льдов. Доминирующее влияние на характер органического вещества (ОВ) на практически всей изученной акватории Восточно-Сибирского моря оказывает пресноводный комплекс, выносимый р. Индигиркой и другими реками. Для керн осадков, отобранных на станции 5602-2, было показано, что концентрация наиболее распространенных газов  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  возрастает с увеличением глубины пробоотбора осадка, а изотопный состав углерода  $\text{CO}_2$  уменьшается, достигая величины -24‰. Обнаружена область сульфат-редукции на глубине осадка 48–70 см. Впервые было показано, что в результате диагенеза ОВ происходит закономерное изменение вида изотопно-фракционных характеристик (ИФХ). Были получены ИФХ для слабо преобразованного ОВ, ИФХ для ОВ, находящегося в зоне сульфат-редукции, и ИФХ для сильно преобразованного ОВ. Для низких горизонтов осадка (ниже 77 см от поверхности) ОВ значительно продвинуто по пути геохимической эволюции по сравнению с незрелыми осадками верхних горизонтов.

**Ключевые слова:** изотопный состав углерода, изотопно-фракционные характеристики, Арктика, морские осадки, диагенез

**DOI:** 10.31857/S0016-7525645451-459

### ВВЕДЕНИЕ

По современным оценкам (Дмитриевский и др., 2018), в Арктической зоне России содержится 45.6 млрд т н.э. (тонна нефтяного эквивалента), из них на суше 11.56 млрд т н. э., на шельфе 33.5 млрд т. В восточной части российской Арктики пока не открыто крупных месторождений нефти и газа, но перспективы имеются, так как в смежных областях Аляски находятся крупные месторождения нефти и газа (Богоявленский, Полякова, 2012; Полякова и др., 2013; Каминский и др., 2011; Галимов и др., 2013).

Восточно-Сибирское море является одним из самых малоизученных морей Российской Арктики. Арктические условия и мелководность моря определяют характер седиментогенеза. Терригенное и вновь образованное ОВ быстро достигают дна моря. Основная трансформация

ОВ происходит в верхнем слое осадков и на поверхности. Средняя глубина моря менее 50 м. Река Индигирка является крупнейшей рекой Восточно-Сибирского моря, расположенной на северо-востоке Якутии, и имеет сток воды 54 км<sup>3</sup>/год. Сток ОВ реки Индигирка с 1996 по 2000 г. увеличился в 1,5 раза и составляет  $0,86 \cdot 10^6$  т/год (Романкевич, Ветров, 2001; Никаноров и др., 2010).

Процессы осадконакопления и преобразования ОВ в Арктике тесно связаны с изменением климата на Земле и с формированием полезных ископаемых. Полезные ископаемые в Восточно-Сибирском море пока не обнаружены, но наблюдаются многочисленные газовые сипы, которые выбрасывают в атмосферу большое количество парниковых газов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  (Шахова и др., 2009). Обнаружено поступление в верхние

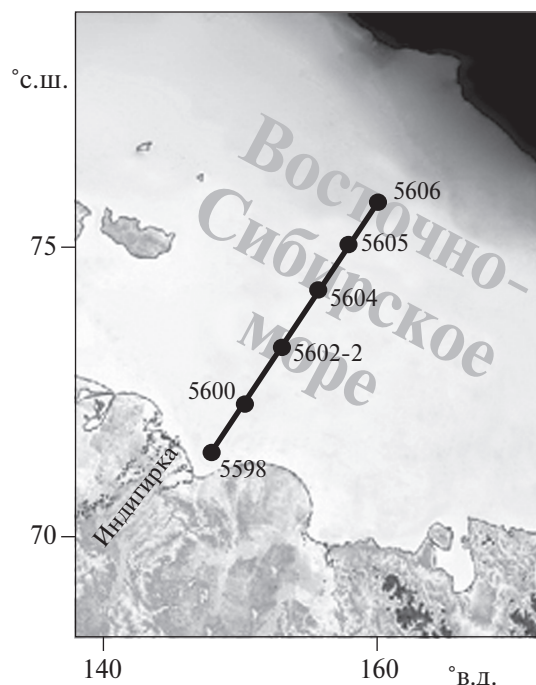
слои осадков термогенного  $\text{CH}_4$ . Несмотря на то, что  $\text{CH}_4$  выделяется из осадка в атмосферу с небольшой скоростью и имеет более короткое время жизни, чем  $\text{CO}_2$ , его влияние на парниковый эффект в 105 раз выше (Shindell et al., 2009). После короткого периода (до 2000 г.) стабилизации выброса  $\text{CH}_4$  в атмосферу в последнее десятилетие выброс  $\text{CH}_4$  увеличивается с неожиданно большой скоростью (Nisbet et al., 2014).

Углеродные газы впервые были обнаружены в морских осадках в 1958 г. (Emery, Hoggan, 1958).  $\text{CH}_4$  является наиболее распространенным газом в морских осадках. Поэтому ему и микробиологическим процессам, приводящим к его образованию, уделяется большое внимание в океанологических и геологических исследованиях (Martens, Berner, 1974; Kvenvolden, Redden, 1980; Hunt, 1974; Шакиров и др., 2013; Галимов, 1973; Галимов, Кодина, 1982). Были проведены многочисленные исследования содержания и изотопного состава углерода углеводородных газов и  $\text{CO}_2$  в морских осадках российской Арктики: в Карском море (Галимов и др., 2006; Богоявленский, Полякова, 2012; Samarkin, 1998), море Лаптевых (Kravchishina et al., 2017) и Восточно-Сибирском море (Ветров и др., 2008; Шахова и др., 2009; Гресов и др., 2016). Однако до сих пор ОБ в арктических морских осадках и происходящие в них микробиологические процессы преобразования слабо изучены. Это связано со спецификой ОБ, диагенез которого происходит при низких температурах дна океана, и бедностью микрофлоры в глубоководных осадках. Средняя концентрация органики в осадках составляет от 0.3 до 3.8 %, а изотопный состав углерода изменяется в диапазоне от -28.5 до -23.2‰ (Романкевич, Ветров, 2001). Известно, что источником ОБ донных осадков Восточно-Сибирского моря служат терригенные растения при небольшом участии ОБ морского генезиса (Ветров и др., 2008).

Целью данной работы являлось изучение закономерностей преобразования ОБ в арктических морских осадках по региональному профилю при увеличении расстояния по направлению от стока реки Индигирки к материковому склону и характера диагенетического преобразования ОБ по глубине разреза морского осадка.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Во время проведения арктического рейса на НИС «Академик Мстислав Келдыш» в 2017 г. был осуществлен пробоотбор образцов донных



**Рис. 1.** Схема маршрута и положение станций пробоотбора на разрезе р. Индигирка – граница постоянных льдов.

осадков и газов вдоль меридионального профиля от устья р. Индигирки до границы постоянных льдов. Карта со станциями отбора проб показана на рис. 1. Координаты станций и глубины в точках пробоотбора приведена в табл. 1. Первая станция № 5598 располагалась от берега на расстоянии 50 км. Расстояние между станциями 5598 и 5606 составляло 550 км. Расстояние до дна в точках отбора морских осадков изменялось от 13 до 48 м.

Морские донные осадки отбирали с помощью дночерпателя (Д), боксера (БК) и трубы большого диаметра (ТБД, внутренний диаметр

**Таблица 1.** Станции пробоотбора на разрезе дельта р. Индигирки – граница постоянных льдов

Номер станции	Координаты	Глубина, м
5598	N 71°28.0' E 152°54.0'	13
5600	N 72°19.5' E 154°32.0'	20
5602-2	N 73°13.9' E 156°27.7'	27
5604	N 74°05.0' E 158°20.0'	25
5605	N 74°52.0' E 160°10.0'	45
5606	N 75°38.0' E 162°00.0'	48

110 мм). На станции 5602-2 с помощью ТБД удалось получить керн длиной 195 см. На остальных станциях пробоотбор производился с помощью БК, позволяющего отбирать керн длиной 50 см.

Мокрые морские осадки (300 мл) помещали в 0.5 л бутылку с морской водой, создавали в ней гелиевый пузырь объемом 10 мл, в который извлекали находящиеся в осадке газы. Для этого бутылку помещали в ультразвуковую ванну на 20 мин, затем в сушильный шкаф на 12 часов, нагретый до температуры 50–60°C. Гелиевый пузырь с извлеченными газами с помощью шприца переносили в пенициллиновый флакон объемом 20 мл, заполненный солевым раствором и герметично закрытый крышкой. Были измерены концентрации углеводородных газов состава  $C_1$ - $C_4$ , концентрация и изотопный состав  $CO_2$ . Концентрацию газов измеряли при помощи газового хроматографа “Кристаллюкс-4000М” (Йошкар-Ола, Россия) с капиллярными колонками HP-Plot/Q (30 м × 0.537 мм × 40 мкм) и ZB-5 (30 м × 0.53 мм × 5 мкм). Поток газа-носителя гелия марки 6.0 составлял 10 мл/мин, температура термостата 120°C. В качестве детектора использовали ПИД при анализе углеводородных газов и ПФД при анализе серосодержащих газов.

Изотопный состав углерода газов, выделенных из осадков, измеряли методом CF-IRMS, используя HP 6890 газовый хроматограф (Hewlett Packard) с капиллярной колонкой PoraPlot Q (30 м × 0.32 мм × 0.25 мкм), соединенный с Delta Plus масс-спектрометром изотопных отношений (Thermo Fisher Scientific, Бремен, Германия). Поток газа-носителя гелия марки 6.0 составлял 2 мл/мин, температура термостата 40°C. В качестве лабораторного газового стандарта использовали  $CO_2$ , аттестованный по международному стандарту TEX-843C (OZTech), имеющего  $\delta^{13}C = -40.79\text{‰}$ . Стандартное отклонение результатов измерения составляло  $\pm 0.2\text{‰}$ .

Осадки были алеврито-пелитового типа. Осадки (200 мл) высушивали при температуре 50°C, перетирали в шаровой мельнице (конечная тонкость продуктов помола ~60 мкм), затем проводили непрерывную экстракцию ОВ из осадков в аппарате Сокслета смесью бензола и метанола (9:1 об.) в течение 36 часов. Полученный раствор фильтровали, растворители отгоняли с помощью роторного испарителя.

Деление на фракции ОВ из морских осадков проводили по методике, разработанной в лаборатории геохимии углерода ГЕОХИ им. В.И. Вернадского (Галимов, Фрик, 1985). В колбу с образ-

цом добавляли н-пентан в 50-кратном избытке для отделения асфальтенов. После деасфальтенизации и упаривания пентанового раствора проводили последовательное элюирование фракций ОВ возрастающей полярности методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле АСКГ с размером зерен 0.2–0.5 мм. В ходе элюирования выделяли неполярную гексановую фракцию (Г), три фракции возрастающей полярности – гексан-бензольную (ГБ), бензольную (Б) и бензол-метанольную (БМ), а также асфальтены (А). Отгонку растворителей полученных фракций проводили на роторном испарителе.

Изотопный состав углерода органического вещества и его фракций измеряли методом CF-IRMS, используя Flash EA 1112 элементный анализатор (Thermo Scientific), соединенный с Delta Plus XP масс-спектрометром изотопных отношений (Thermo Fisher Scientific, Бремен, Германия). Поток газа-носителя гелия марки 6.0 составлял 90 мл/мин. В качестве стандартного образца использовали международный стандарт масла NBS 22, имеющий  $\delta^{13}C_{VSMOW} = -30.031 \pm 0.043 \text{‰}$ . Стандартное отклонение результатов измерения составляло  $\pm 0.2\text{‰}$ .

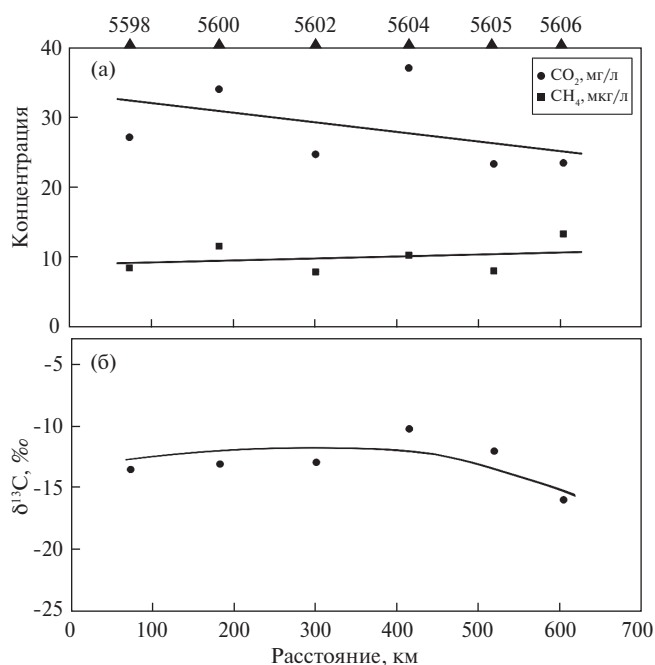
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Измерение изотопного состава органического углерода и содержание фракций ОВ в поверхностном слое донных осадков (табл. 2) показывает повышенную обогащенность углерода легким изотопом ( $\delta^{13}C$  от -31.3 до -29.5‰) по сравнению с величинами, характерными для морских обстановок. От прибрежной (100 км от берега) части акватории до наиболее удаленной в море станции (550 км) происходит незначительное уменьшение содержания легкого изотопа  $CO_2$  (рис. 2). Это свидетельствует о том, что доминирующее влияние на характер органического вещества на практически всей изученной акватории Восточно-Сибирского моря оказывает пресноводный комплекс, выносимый р. Индигиркой и другими реками. Это обусловлено крайне мелководным характером морского бассейна, в котором даже на расстоянии более 500 км от берега глубина моря остается менее 50 м.

В Карском море, хотя оно тоже мелководное (глубина едва превышает на соответствующем расстоянии 100–150 м), а сток рек Оби и Енисея значителен, изотопный состав органического углерода в поверхностных данных осадках изменяется от -31 ÷ -32‰ в эстуарии р. Оби до -24–25% в открытом Карском море. В Восточно-

**Таблица 2.** Изотопный состав углерода и содержание фракций ОВ в приповерхностных слоях керна на разрезе дельта р. Индиگیرки – граница постоянных льдов

№	Станция/ интервал пробоотбора, см	$\delta^{13}\text{C}_{\text{общ}}$ , ‰	Фракция									
			Г		ГБ		Б		БМ		А	
			$\delta^{13}\text{C}$ , ‰	мас. %	$\delta^{13}\text{C}$ , ‰	мас. %	$\delta^{13}\text{C}$ , ‰	мас. %	$\delta^{13}\text{C}$ , ‰	мас. %	$\delta^{13}\text{C}$ , ‰	мас. %
1	5598/ 21–23	-31.3	-30.5	9.7	-32.4	11.0	-31.4	14.8	-30.8	38.21	-30.5	26.4
2	5600/ 18–20	-30.7	-31.0	47.6	-32.5	12.0	-33.5	6.9	-29.6	16.63	-29.7	16.8
3	5602/ 12–13	-30.7	-30.8	15.8	-32.5	13.4	-31.7	9.6	-30.7	34.73	-30.3	26.6
4	5604/ 13–15	-30.7	-29.4	11.2	-30.9	6.8	-29.8	7.9	-30.3	42.60	-29.3	31.6
5	5605/ 17–18	-29.0	-31.1	16.34	-29.7	31.1	-30.2	6.3	-28.5	29.82	-28.2	16.5
6	5606/ 16–17	-29.5	Делению на фракции не подвергался									

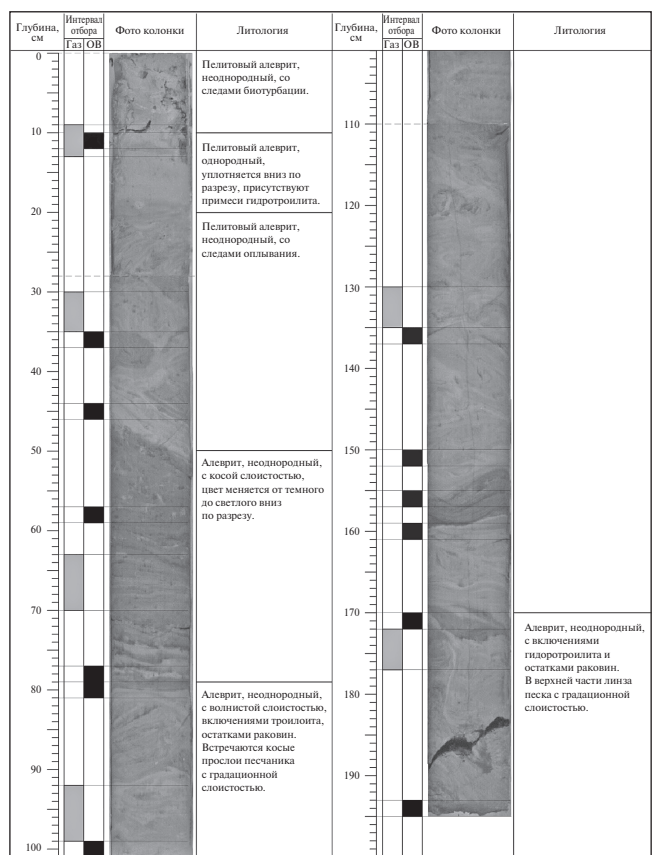


**Рис. 2.** Изменение концентрации  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  (а) и  $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$  (б) в приповерхностном слое морского осадка в разрезе р. Индиگیرка – граница постоянных льдов.

Сибирском море влияние пресноводного комплекса более значительно и оно сохраняется в пределах всей мелководной части шельфовой зоны. Содержание и изотопный состав  $\text{CO}_2$  (рис. 2) в поверхностном слое осадков вдоль изученного профиля также изменяется незначительно.

В пределах исследованного профиля наиболее подробные исследования удалось сделать на станции 5602-2, где с помощью ТБД была отобрана колонка осадков глубиной до 195 см. На рис. 3 показан вид колонки в разрезе. Результаты измерения изотопного состава органического углерода и содержание фракций ОВ в различных горизонтах керна, отобранного на станции 5602-2,

приведены в табл. 3. Гистограмма с содержанием фракций ОВ по вертикальному разрезу осадка показана на рис. 4. Видно, что в области сульфат-редукции (48–70 см) наблюдается повышенная концентрация асфальтеновой фракции и пониженная – бензольной фракции, что говорит о сильном преобразовании ОВ. Вблизи поверхности осадка (горизонт 37 см) ОВ имеет слабую преобразованность, характеризующуюся повышенным содержанием гексановой и гексан-бензольной фракций.



**Рис. 3.** Пробоотбор газов и ОВ из керна, отобранного на станции 5602-2.



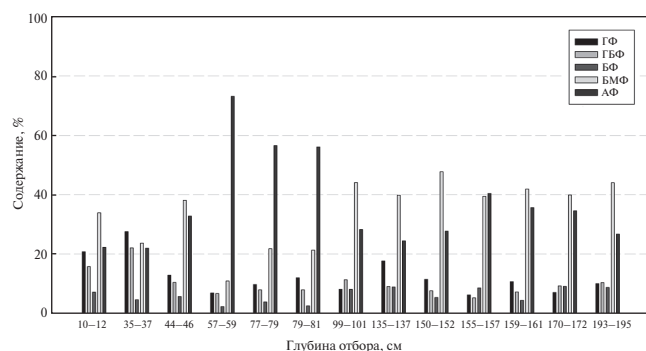
**Таблица 3.** Изотопный состав углерода и содержание фракций ОВ по толщине разреза керна, отобранный на станции 5602-2

Интервал пробоотбора, см	$\delta^{13}\text{C}_{\text{общ}}, \text{‰}$	Фракция									
		Г		ГБ		Б		БМ		А	
		$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$	мас. %	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$	мас. %	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$	мас. %	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$	мас. %	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$	мас. %
10–12	-30.4	-28.4	20.8	-30.2	15.8	-31.3	7.2	-27.8	33.9	-27.7	22.3
35–37	-30.6	-31.1	27.6	-30.8	22.1	-32.2	4.6	-30.4	23.7	-30.5	22.0
44–46	-30.5	-30.7	12.9	-30.5	10.5	-30.3	5.7	-30.6	38.1	-30.6	32.8
57–59	-30.1	-28.8	6.9	-29.8	6.7	-30.0	2.3	-30.5	11.0	-30.4	73.1
77–79	-31.4	-30.5	9.8	-32.2	7.9	-32.4	3.9	-30.6	21.8	-31.3	56.6
79–81	-31.7	-32.1	12.0	-33.9	8.0	-30.5	2.6	-30.8	21.3	-31.3	56.1
99–101	-31.2	-31.4	8.1	-32.2	11.4	-32.5	8.1	-30.9	44.1	-30.5	28.3
135–137	-30.7	-31.2	17.7	-32.4	9.1	-32.1	8.9	-30.1	39.8	-30.3	24.5
150–152	-30.9	-30.1	11.5	-31.8	7.7	-31.8	5.4	-30.7	47.7	-30.7	27.7
155–157	-31.9	-31.6	6.2	-32.5	5.3	-31.0	8.6	-32.1	39.5	-31.6	40.4
159–161	-30.9	-32.4	10.7	-32.3	7.3	-31.6	4.4	-29.7	41.9	-31.2	35.7
170–172	-31.9	-32.0	7.1	-32.9	9.3	-32.4	9.1	-31.9	39.9	-31.6	34.6
193–195	-30.9	-30.8	10.1	-32.8	10.4	-32.3	8.8	-30.5	44.0	-30.3	26.7

В верхней части (0–15 см) осадок несет явные следы биотурбации. Он представляет собой комковатый пелитовый алеврит с многочисленными ходами бентосной фауны. Осадок слабо литифицирован. Активная биотурбация свидетельствует об аэробном режиме в верхней части осадка. Ниже осадок становится более однородным, на глубине около 20 см ниже дна наблюдаются примазки гидроилита. Появление гидроилита свидетельствует о зарождающейся сульфат-редукции и появлении  $\text{S}^{2-}$  иона в осадке, образующегося в результате восстановления сульфат-иона:

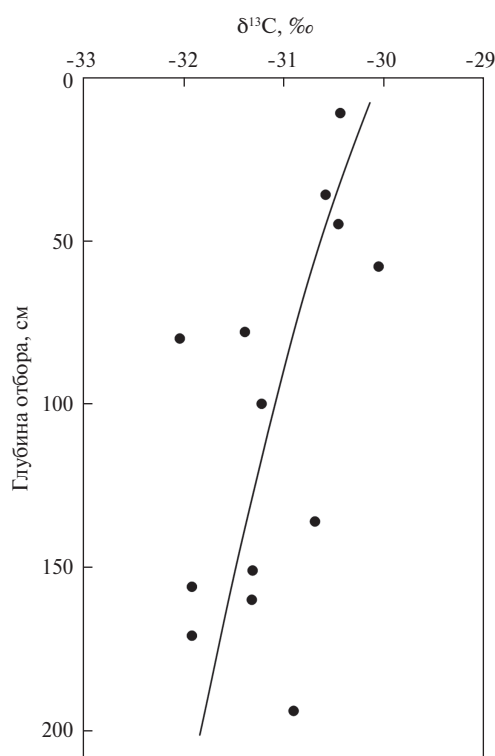


Гидротроилит возникает в результате взаимодействия гидроксида железа с сульфид-ионом:



**Рис. 4.** Гистограмма содержания фракций ОВ на различной глубине морского осадка, отобранного на станции 5602-2.

Развитие процесса сульфат-редукции приводит к окислению органического углерода и увеличению содержания  $\text{CO}_2$ , причем образующийся  $\text{CO}_2$  обогащен легким изотопом. В результате наблюдается смещение изотопного состава окисленного углерода ( $\text{CO}_2$ ) в осадке в сторону более отрицательных значений  $\delta^{13}\text{C}$  с глубиной на 1–1.5‰ (рис. 5).



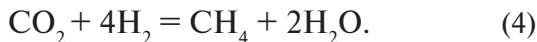
**Рис. 5.** Зависимость  $\delta^{13}\text{C}(\text{ОВ})$  от глубины морского осадка, отобранного на станции 5602-2.

На глубине около 60 см наблюдается выпадающий из общей зависимости интервал, характеризующийся увеличением концентрации  $\text{CO}_2$  и одновременно более отрицательным значением  $\delta^{13}\text{C}$ . Это отражает, видимо, локальную активизацию процесса сульфат-редукции и производство изотопно-легкой углекислоты. В верхней части осадка сульфат-редукция отсутствует. Наблюдаемые здесь следовые количества метана, вероятно, связаны с ферментацией ацетата.

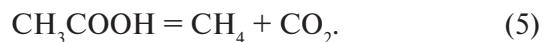
В зоне сульфат-редукции возможна генерация водорода, иногда наблюдаемого в осадках в молекулярной форме (Галимов, 1996). Водород является субстратом для развития водородотрофного метаногенеза, однако до тех пор, пока сульфат-редукция находится в активной фазе, водород потребляется сульфатредуцирующими бактериями:



Сульфатреагирующие бактерии являются конкурентами метангенерирующих бактерий в борьбе за водород, причем более успешными конкурентами. Поэтому только после завершения активной фазы сульфатредукции начинается генерация  $\text{CH}_4$  по водородотрофному механизму:



Этот механизм образования  $\text{CH}_4$  является доминирующим в метаногенезе, присущим морским осадкам. В зоне сульфат-редукции также наблюдается генерация  $\text{CH}_4$  (Галимов, 1995). Но этот  $\text{CH}_4$ , формирующийся в обход водородотрофного метанообразования, образуется по механизму ферментативного брожения ацетата:



Отметим, что это основной путь образования  $\text{CH}_4$  в наземных болотистых экосистемах. В озерных осадках, где механизм сульфат-редукции не проявляется в приповерхностных осадках, так же как и в болотах, доминирует путь генерации  $\text{CH}_4$  посредством ферментации ацетата, но в более погруженных озерных осадках преобладающей становится реакция восстановления  $\text{CO}_2$  водородом, так же как и в морских осадках (Clayer et al., 2018).

Были измерены содержания углеводородных газов  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  в слоях керна на станции 5602-2 (рис. 6). Они находятся в пределах, характерных для непредельных углеводородов и гомологов метана в придонных молодых осадках, и практически не изменяются по разрезу, за исключением интервала приблизительно на глубине 60 см, в котором

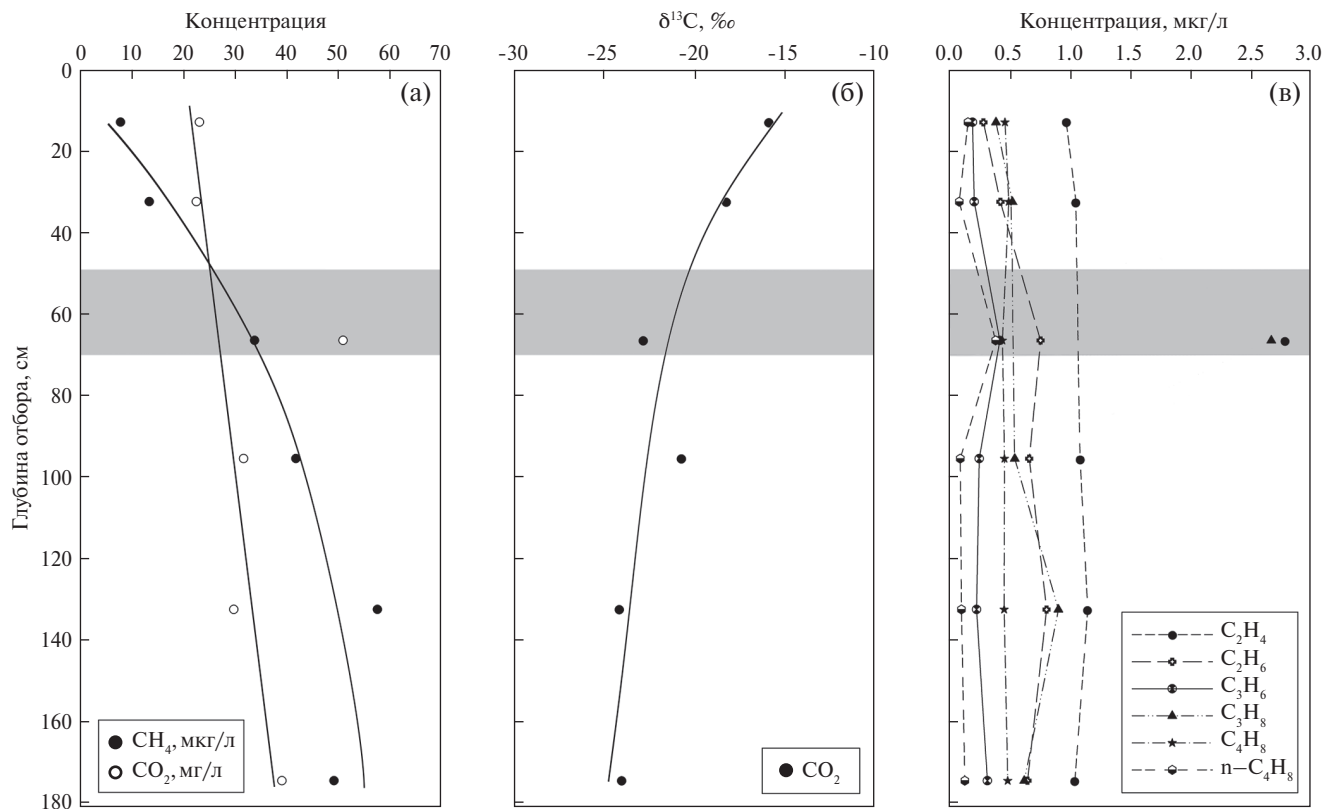


Рис. 6. Изменение концентрации  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  (а),  $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$  (б) и концентрации углеводородных газов (в) в зависимости от глубины морского осадка, отобранного на станции 5602-2 (серым цветом показана зона сульфат-редукции).

наблюдаются также выпадающие из плавной зависимости значения концентрации и изотопного состава  $\text{CO}_2$ . К сожалению, нам не удалось измерить изотопный состав углерода углеводородных газов из-за их низкой концентрации.

В рамках этой работы впервые было проведено детальное исследование изменения характеристики изотопного распределения по фракциям битумоида (ИФХ) в разрезе молодых морских осадков. Метод построения ИФХ битумоидов широко известен (Галимов, 1973; Галимов и др., 1995; 2015; Фрид, Банникова, 1990). Однако известно небольшое число работ, в которых изучался вид ИФХ ОВ в морских осадках (Галимов, Кодина, 1982; Галимов и др., 1995; Кодина, 1994).

ИФХ ОВ, полученные по вертикальному профилю осадка, отобранного на станции 5602-2, представлены на рис. 7. Вид ИФХ изменяется в зависимости от глубины пробоотбора из колонки осадка. Уже в интервале пробоотбора

35–37 см вся ИФХ ОВ смещается в область с пониженным содержанием тяжелого изотопа  $^{13}\text{C}$ , и  $\delta^{13}\text{C}(\text{Г})$  становится меньше  $\delta^{13}\text{C}(\text{ГБ})$ . В более глубоких слоях ядра вид ИФХ ОВ изменяется еще сильнее, особенно в зоне сульфат-редукции. Так, ИФХ ОВ, находящегося в слое ядра на глубине отбора 44–46 см вблизи зоны сульфат-редукции, сильно отличается от ИФХ ОВ в предыдущем слое (35–37 см) и от ИФХ ОВ следующего слоя ядра (57–59 см), находящегося в зоне сульфат-редукции. Структура ядра в интервале 77–81 см является неоднородной, с косым волнистым переслаиванием тонких слоев более светлого тона на более темном фоне. Поэтому ИФХ ОВ, находящегося в этом слое ядра (79–81 см), имеет измененную форму и необычный изотопный состав ГБ и Б. Также ИФХ ОВ имеют искаженный вид для более глубоких слоев ядра (155–157 см, 159–161 см, 170–172 см), так как ядро в этих слоях имеет неоднородную и волнистую структуру.

Интересен тот факт, что ИФХ ОВ горизонта 35–37 см (рис. 7а) подобна ИФХ гидротермально преобразованной микробиологической биоты (350°C, 24 ч) и конденсатной Богачевской нефти на Камчатке, имеющей бактериальное происхождение (Галимов и др., 2015). Но наибольшей схожестью ИФХ ОВ горизонта 35–37 см имеет с ИФХ нефтепроявления из кальдеры вулкана Узон (Камчатка), подвергнутого гидротермолизу в среде аргона (350°C, 72 ч) (Федулов и др., 2017). При этом соблюдается соотношение  $\delta^{13}\text{C}(\text{Б}) < \delta^{13}\text{C}(\text{ГБ})$ . При увеличении расстояния от поверхности осадка изотопный состав этих фракций выравнивается  $\delta^{13}\text{C}(\text{Б}) \approx \delta^{13}\text{C}(\text{ГБ})$  (рис. 7б). Это является признаком ОВ более продвинутого в геохимической эволюции (Кодина и др., 1995). Для более глубоких горизонтов осадка происходит изотопная инверсия для бензольной и гексан-бензольной фракций ОВ  $\delta^{13}\text{C}(\text{ГБ}) < \delta^{13}\text{C}(\text{Б})$  (рис. 7в). Близкие по форме ИФХ были получены (Галимов и др., 1995) для ОВ осадков из верхнего горизонта 9–242 см впадины Кебрит Красного моря. В отличие от ОВ арктического морского осадка для ОВ осадков из впадины Кебрит получено другое изотопное соотношение между гексановой и гексан-бензольной фракциями  $\delta^{13}\text{C}(\text{Г}) < \delta^{13}\text{C}(\text{ГБ})$ . Вероятнее всего, ОВ на расстоянии более 77 см от поверхности арктического осадка было подвергнуто микробиологической атаке, что привело к изменению изотопного состава углерода Г и к возрастанию концентрации тяжелого изотопа  $^{13}\text{C}$ . Абсолютно другое распределение изотопов углерода по фракциям битумоидов осадков (нижний

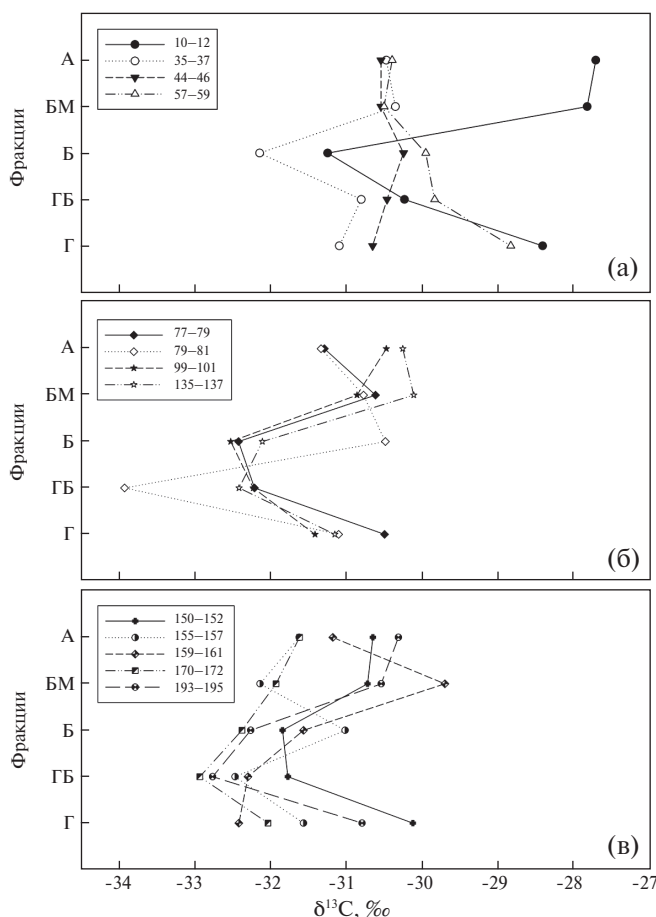


Рис. 7. Вид изотопно-фракционных характеристик ОВ на различных глубинах (а – интервал 10–59 см, б – 77–137 см, в – 150–195 см) осадка, отобранного на станции 5602-2.

горизонт 292–300 см) было получено для голоценовых илов Черного моря (Кодина, Богачева, 1991), диатомных илов Калифорнийского залива (горизонт 10–70 м), кремнистых пород восточного Сахалина и глинисто-карбонатных илов в восточной части Средиземного моря (горизонт 38–134 см) (Кодина, 1994). По мере преобразования ОВ с увеличением глубины пробоотбора разность изотопного состава двух фракций (Б и ГБ) постепенно уменьшалась, и форма ИФХ ОВ приближалась к линейной (Кодина, 1994).

## ВЫВОДЫ

Таким образом, в работе было показано, что при удалении от дельты р. Индигирки и уменьшении вклада терригенного ОВ в донном осадке происходит незначительное увеличение величины  $\delta^{13}\text{C}$  углекислого газа, содержания углеводородных газов и  $\text{CO}_2$  в поверхностном слое морского осадка. Доминирующее влияние на характер органического вещества на практически всей изученной акватории Восточно-Сибирского моря оказывает пресноводный комплекс, выносимый р. Индигиркой и другими реками. Обнаружено увеличение концентрации  $\text{CO}_2$  и углеводородных газов с увеличением глубины осадка, особенно в зоне сульфат-редукции. Впервые было показано, что в результате диагенеза ОВ происходит закономерное изменение вида ИФХ. Были получены ИФХ ОВ для слабо преобразованного ОВ, ИФХ для ОВ, находящегося в зоне сульфат-редукции, и ИФХ для сильно преобразованного ОВ. Было замечено, что ИФХ ОВ морских осадков на отдельных горизонтах подобны ИФХ ОВ для образцов Камчатского региона. Для низких горизонтов осадка (ниже 77 см от поверхности) ОВ значительно продвинуто по пути геохимической эволюции по сравнению с незрелыми осадками верхних горизонтов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Богоявленский В.И., Полякова И.Д. (2012) Перспективы нефтегазоносности больших глубин Южно-Карского региона. *Арктика: экология и экономика* 3(7), 92–103.

Ветров А.А., Семилетов И.П., Дударев О.В., Пересыпкин В.И., Чаркин А.Н. (2008) Исследование состава и генезиса органического вещества донных осадков Восточно-Сибирского моря. *Геохимия* (2), 183–195.

Vetrov A.A., Peresyipkin V.I., Semiletov I.P., Dudarev O.V., Charkin A.N. (2008) Composition and genesis of the organic matter in the bottom sediments of the East Siberian sea. *Geochem. Int.* 46(2), 156–167.

Галимов Э.М. (1973) Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М.: Недра, 384 с.

Галимов Э.М. (1995) Метанообразование в морских осадках в зоне сульфатредукции. *ДАН* 342(2), 219–221.

Галимов Э.М. (1996) Молекулярный водород в морских осадках. *ДАН* 347(3), 374–377.

Галимов Э.М., Кодина Л.А., Богачева М.П., Власова Л.Н. (1995) Природа органического вещества гидротермальных сульфидных руд и осадков впадины Кебрит в Красном море. *Геохимия* (3), 1178–1190.

Галимов Э.М., Кодина Л.А. (1982) Исследование органического вещества и газов в донных толщах дна Мирового океана. М.: Наука, 228 с.

Галимов Э.М., Кодина Л.А., Степанец О.В., Коробейник Г.С. (2006) Биогеохимия Российской Арктики. Карское море. Результаты исследований по проекту SIRRO 1995–2003 годы. *Геохимия* (11), 1139–1191.

Galimov E.M., Kodina L.A., Stepanets O.V., Korobeinik G.S. (2006) Biogeochemistry of the Russian Arctic. Kara sea: research results under the SIRRO project, 1995–2003. *Geochem. Int.* 44(11), 1053–1104.

Галимов Э.М., Немченко-Ровенская А.С., Немченко Т.Н., Коробейник Г.С. (2013) Геолого-геохимические предпосылки нефтегазоносности Дальневосточного сектора российской Арктики. *Недропользование 21 век.* 41(4), 12–14.

Галимов Э.М., Севастьянов В.С., Карпов Г.А., Камалева А.И., Кузнецова О.В., Коноплева И.В., Власова Л.Н. (2015) Углеводороды из вулканического района. Нефтепроявления в кальдере вулкана Узон на Камчатке. *Геохимия* (12), 1059–1068.

Galimov E.M., Sevast'yanov V.S., Kamaleeva A.I., Kuznetsova O.V., Konopleva I.V., Vlasova L.N., Karpov G.A. (2015) Hydrocarbons from a Volcanic Area. Oil Seeps in the Uzon Caldera, Kamchatka. *Geochem. Int.* 53(12), 1019–1027.

Галимов Э.М., Фрик М.Г. (1985) Изотопный метод диагностики нефтематеринских отложений. *Геохимия* (10), 1474–1484.

Гресов А.И., Шахова Н.Е., Сергиенко В.И., Яцук А.В., Семилетов И.П. (2016) Изотопно-геохимические показатели углеводородных газов донных осадков шельфа Восточно-Сибирского моря. *ДАН* 469(6), 711–713.

Дмитриевский А.Н., Еремин Н.А., Шабалин Н.А. (2018) Арктический потенциал. *Нефть России* (5), 9–13.

Каминский В.Д., Супруненко О.И., Сулова В.В. (2011) Континентальный шельф Российской Арктики: состояние изучения и освоения нефтегазовых ресурсов. *Геология и геофизика* 52(8), 977–985.

Кодина Л.А. (1994) О распределении изотопов углерода между фракциями битумоида в современных морских осадках. *Геохимия* (3), 433–440.

Кодина Л.А., Богачева М.П. (1991) Изотопно геохимическое исследование органического вещества голоценовых осадков Черного моря в связи с вопросом о природе сапропеля. *Геохимия* (9), 1284–1295.

Никаноров А.М., Смирнов М.П., Клименко О.А. (2010) Многолетние тенденции общего и антропогенного выноса органических и биогенных веществ реками России в арктические и тихоокеанские моря. *Водные ресурсы* 37(3), 318–328.

Полякова И.Д., Богоявленский В.И., Данилина А.Н. (2013) Характеристика нефтегазоматеринских толщ Арктики,



- палеогеографические и геодинамические аспекты их образования. *Арктика: экология и экономика* **1**(9), 46–59.
- Романкевич Е.А., Ветров А.А. (2001) Цикл углерода в арктических морях России. М.: Наука, 302 с.
- Федулов В.С., Севастьянов В.С., Бычков А.Ю. (2017) Влияние гидротермолиза на распределение изотопов углерода и водорода по фракциям органического вещества. *Новые идеи в геологии нефти и газа – 2017* (Под. ред. Ступаковой А.В.). М.: Издательство «Перо», 364–369.
- Фрид А.М., Банникова Л.А. (1990) Влияние термического и окислительного воздействия на изотопный состав углерода фракций органического вещества (по экспериментальным данным). *Геохимия* (6), 771–782.
- Шакиров Р.Б., Сорочинская А.В., Обжиров А.И. (2013) Газохимические аномалии в осадках Восточно-Сибирского моря. *Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле*, **21**(1), 98–110.
- Шахова Н.Е., Сергиенко В.И., Семилетов И.П. (2009) Вклад Восточно-Сибирского шельфа в современный цикл метана. *Вестник Российской Академии Наук* **79**(6), 507–518.
- Clayer F., Moritz A., Gelinas Y., Tessier A., Gobeil C. (2018) Modeling the carbon isotope signatures of methane and dissolved inorganic carbon to unravel mineralization pathways in boreal lake sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **229**, 36–52.
- Emery K.J., Hoggan D. (1958) Gases in marine sediments. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* **42**, 2174–2188.
- Hunt J.M. (1974) Hydrocarbon geochemistry of Black Sea. In the Black Sea–Geology, Chemistry and Biology, *Am. Assoc. Pet. Geol. Mem.* **20**, 499–504.
- Kravchishina M.D., Lein A.Yu., Savvichev A.S., Reykhard L.E., Dara O.M., Flint M.V. (2017) Authigenic Mg-Calcite at a cold methane seep site in the Laptev Sea. *Oceanology* **57**(1), 174–191.
- Kvenvolden K.A., Redden G.D. (1980) Hydrocarbon gas in sediment from the shelf slope, and basin of the Bering sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**(8), 1145–1150.
- Martens C.S., Berner R.A. (1974) Methane production in the interstitial waters of sulfate-depleted marine sediments. *Science* **185**, 1167–1169.
- Nisbet E.G., Dlugokensky E.J., Bousquet P. (2014) Methane on the rise - again. *Science* **343**, 493–495.
- Samarkin V.A. (1998) Methane biogeochemistry in the Ob and Yenisei estuaries and the Kara Sea. *Berichte Polarforschung* **266**, 64–66.
- Shindell D.T., Faluvegi G., Koch D.M., Schmidt G.A., Ungler N., Bauer S.E. (2009) Improved attribution of climate forcing to emissions. *Science* **326**, 716–718.

## ISOTOPIC AND GEOCHEMICAL STUDY OF MARINE SEDIMENTS ORGANIC MATTER FROM DELTA OF INDIGIRKA RIVER TO THE ICE SHELF BORDER OF THE EAST-SIBERIAN SEA

© 2019 V. S. Sevastyanov<sup>a,\*</sup>, V. S. Fedulov<sup>a</sup>, V. Yu. Fedulova<sup>a</sup>, O. V. Kuznetsova<sup>a</sup>, N. V. Dushenko<sup>a</sup>, S. G. Naimushin<sup>a</sup>, A. V. Stennikov<sup>a</sup>, A. P. Krivenko<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Vernadsky institute of geochemistry and analytical chemistry, RAS  
119991 Moscow, Kosygina st., 19  
e-mail: \*vsev@geokhi.ru

Received: 06.11.2018

Received version received: 08.11.2018

Accepted: 08.11.2018

Various hydrocarbon gases ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8$ ,  $\text{H-C}_4\text{H}_{10}$ ) and  $\text{CO}_2$  have been obtained with very low concentration from different layers of marine sediments with thickness up to 2 m on the continental shelf of the East Siberian Sea in the section from the mouth of Indigirka river to the ice shelf border. A freshwater complex, carried by Indigirka river and other rivers, has the dominant influence on composition of organic matter (OM) in almost entire studied area of the East Siberian Sea. It was shown that concentration of the most common gases  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  increases with increasing depth of sediment sampling for the core of sediments selected at station 5602-2, and the carbon isotope composition of  $\text{CO}_2$  decreases, reaching a value of -24‰. A sulfate reduction area was found at sediment depth of 48–70 cm. For the first time it was shown that a regular change in isotopic fractional characteristics (IFC) occurs as a result of diagenesis of OM. IFC was obtained for low maturation OM, OM for sulfate reduction area, and for high maturation OM. For low horizons of the sediment (below 77 cm from the surface), the OM is significantly matured along the path of geochemical evolution compared with the immature sediments of the upper horizons.

**Keywords:** carbon isotope composition, isotope fractional characteristics, Arctic, marine sediments, diagenesis

(**For citation:** Sevastyanov V.S., Fedulov V.S., Fedulova V.Yu., Kuznetsova O.V., Dushenko N.V., Naimushin S.G., Stennikov A.V., Krivenko A.P. Isotopic and Geochemical Study of Marine Sediments Organic Matter From Delta of Indigirka River to the Ice Shelf Border of the East-Siberian Sea. *Geokhimiya*. 2019;64(5):451–459. DOI: 10.31857/S0016-7525645451-459)