

УДК 550.42

## ИЗОТОПНО-ФРАКЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ОСАДКОВ МОРЯ ЛАПТЕВЫХ (ОБЛАСТЬ СИПОВЫХ ПОЛЕЙ)

© 2025 г. В. С. Севастьянов<sup>a, \*</sup>, В. Ю. Федулова<sup>a</sup>, О. В. Кузнецова<sup>a</sup>,  
Н. В. Душенко<sup>a</sup>, В. С. Федулов<sup>a</sup>, А. Е. Бажанова<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,  
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>Центр нефтяной науки и техники (ЦНТИ) Сколковского института науки и технологий (Сколтех),  
Большой бульвар, 30, стр. 1 (Инновационный центр “Сколково”), Москва, 121205 Россия

\*e-mail: vsev@geokhi.ru

Поступила в редакцию 26.03.2024 г.

После доработки 03.10.2024 г.

Принята к публикации 26.10.2024 г.

Для изучения трансформации органического вещества (ОВ) в морских осадках в процессе восходящей диффузии газов в районах сипов в море Лаптевых был исследован фракционный состав ОВ в сочетании с его изотопным составом. ОВ, извлеченное из морских осадков, было разделено на пять фракций (гексановую, гексан-бензольную, бензольную, бензол-метанольную, асфальтены) с использованием растворителей возрастающей полярности. Было показано, что разрушение асфальтенов приводит к обогащению бензол-метанольной фракции изотопно-легкими компонентами. Значения  $\delta^{13}\text{C}$  бензол-метанольной фракции были значительно ниже значений  $\delta^{13}\text{C}$  фракций асфальтенов, что связано с накоплением бактериальной биомассы в колонке осадков, через который проходил восходящий поток метана. ОВ на различных горизонтах осадка в сиповых зонах можно отнести к одному из двух кластеров в соответствии со значениями  $\delta^{13}\text{C}$  бензольных фракций ОВ. Центр первого кластера находился в поверхностном слое (около 10 см) морских осадков. Центр второго кластера находился в более глубоком слое осадков. Разница в изотопном составе углерода между центрами кластеров составляла 2–3 ‰. Использование изотопно-фракционных характеристик ОВ морских осадков позволило лучше понять биологические процессы, связанные с диффузией газа в области сипов арктических морей.

**Ключевые слова:** органическое вещество, изотопный состав углерода, изотопно-фракционные характеристики, морские осадки, диагенез, метановые сипы, море Лаптевых

**DOI:** 10.31857/S0016752525030048, **EDN:** FXTVLQ

### ВВЕДЕНИЕ

Изучение органического вещества (ОВ) морских донных осадков дает представление о глобальном углеродном цикле и о климатических изменениях (Bindoff et al., 2022; Knies et al., 2000; Vetrov, Romankevich, 2004). Повышение среднегодовой температуры воздуха наиболее заметно в Арктическом регионе (Miller et al., 2010; Cheng et al., 2023). Оно влияет на экосистему шельфа, биоразнообразие микроорганизмов на морском дне. Особенности распределения органических соединений и их изотопного

состава в донных отложениях дают важную информацию о биогенных и абиогенных процессах, происходящих в осадках. Изменения химического состава ОВ связаны с интенсивностью преобразования ОВ в ходе диагенеза (Derrien et al., 2023).

Метан в морских отложениях может образовываться в результате микробного метаногенеза или мигрировать в донные осадки из более глубоких горизонтов (термогенный метан) (Chuang et al., 2018, 2019; Liu et al., 2019; Meister, Reyes, 2019; Peng et al., 2021; Lein et al., 1997). Хотя метан выделяется из морских

осадков в атмосферу с низкой скоростью и имеет более короткое время жизни, чем  $\text{CO}_2$ , его влияние на парниковый эффект намного выше (Shindell et al., 2009). В настоящее время количество парниковых газов в Арктике, поступающих из донных отложений в виде флюидного сброса и диффузионных потоков, изучено недостаточно (Гринько и др., 2020; Baranov et al., 2020; Morimoto et al., 2021; Kvamme, Vasilev, 2023; Douglas et al., 2016).

Одним из известных мест выхода метана в Арктике является море Лаптевых. В районе известных полей просачивания, срединно-океанический хребт Гаккеля примыкает к широкому шельфу с континентальным типом коры (Баранов и др., 2019; Drachev et al., 1998). Осадочный чехол и фундамент шельфа моря Лаптевых нарушен многочисленными разломами и трансформными трещинами, прилегающими к хребту Гаккеля (Baranov et al., 2020; Drachev et al., 1998). Разломы служат каналами для вертикальной миграции флюидов. Поля просачивания С15 и Оден моря Лаптевых описаны в ряде работ (Shakhova et al., 2015; Баранов и др., 2019; Гринько и др., 2020; Pankratova et al., 2020; Kravchishina et al., 2021). Поскольку в районе обнаруженных сиповых полей отсутствуют многолетняя мерзлота и газогидраты, сделан вывод о том, что просачивания образуются за счет восходящего термогенного (катагенетического) газа из глубины. В процессе вертикальной миграции термогенные газы смешиваются с биогенным газом, образующимся в поверхностных слоях осадка. Затем они перемещаются к поверхности морского дна и рассеиваются. Особенности вертикального распределения газового состава вдоль колонок морских осадков района высачивания моря Лаптевых представлены в статье (Севастьянов и др., 2021).

Состав и генезис ОВ в арктических морских осадках изучались в некоторых статьях классическими методами (Гринько и др., 2020; Meister, Reyes, 2019; Sparkes et al., 2016; Ветров и др., 2008; Yu et al., 2021; Петрова и др., 2010; Stein et al., 2001). Однако известно лишь несколько работ, описывающих трансформацию ОВ в донных осадках с использованием метода изотопно-фракционных характеристик (ИФХ) (Galimov, 1995; Севастьянов и др., 2019). Разработанный Э.М. Галимовым метод основан на выделении фракций ОВ возрастающей полярности, имеющих соответствующий возрастающий термодинамический бета-фактор ( $\beta^{13}\text{C}$ ). Метод ИФХ имеет преимущество перед другими методами, поскольку позволяет регистрировать интегральную трансформацию ОВ. Прямых аналитических методов, приемлемых для оценки диагенетической трансформации ОВ в морских осадках, немного (Dergien et al., 2023). Они достаточно трудоемки и недостаточно надежны. В процессе диагенетического преобразования ОВ в осадках происходит быстрая потеря лабильных молекул, таких как каротиноиды, декарбоксилирование жирных кислот с образованием углеводородов,

а затем происходит полимеризация жирных кислот и синтез геополимеров (Galimov, 1995, 2006). Эти процессы приводят к перераспределению компонентов ОВ между фракциями и, следовательно, к изменению изотопного состава отдельных фракций. Взаимодействие альдегидных и аминогрупп может образовывать полимерные структуры, которые способствуют образованию асфальтенов. Полярные липиды частично входят в состав бензол-метанольной фракции. Каротиноиды, глицериды и менее полярные липидные соединения концентрируются в гексан-бензольной фракции. Жирные кислоты и ароматические соединения концентрируются в бензольной фракции. Насыщенные углеводороды входят в состав гексановой фракции (Galimov, 2006; Фрид, Банникова, 1990).

Целью настоящей работы было изучение биогеохимической трансформации ОВ в донных отложениях района интенсивной эмиссии метана в море Лаптевых с использованием метода изотопно-фракционных характеристик. Это исследование расширит знания об углеродном цикле в арктических районах.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

### *Местоположение участков и отбор проб*

Образцы осадков были отобраны на сиповых полях С15 и Оден в море Лаптевых с помощью бокс-кореера во время арктического рейса на борту НИС “Академик Мстислав Келдыш” в 2018 году. Район исследования описан в статьях (Baranov et al., 2020; Севастьянов и др., 2021). Расстояние между сиповыми полями С15 и Оден составляет около 50 км. Станция пробоотбора 5947 находилась на поле сипов С15, и использовалась в качестве фоновой. Станция пробоотбора 5953 находилась на поле сипов Оден, где наблюдалось интенсивное выделение пузырьков метана (Baranov et al., 2020). Длина колонок не превышала 50 см. Осадки, представляющие собой алевропелитовые илы (Севастьянов и др., 2021), нарезались с интервалом 3 см (300 мл). На станции 5953 были отобраны две колонки морских осадков (5953-2, 5953-3) на расстоянии нескольких метров друг от друга. На поверхности колонки ст. 5953-3 были обнаружены бактериальные маты. Расположение станций пробоотбора показано на рис. 1.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы донных отложений высушивали при 50 °С, затем измельчали в шаровой мельнице (размер частиц ~60 мкм). Горячую экстракцию ОВ из осадков проводили в аппарате Сокслета смесью бензола и метанола (9:1 об.) в течение 36 часов. Отгонка растворителей полученных фракций проводилась на ротормном испарителе. Для отделения асфальтенов (А) к образцу добавляли н-пентан в 50-кратном избытке.

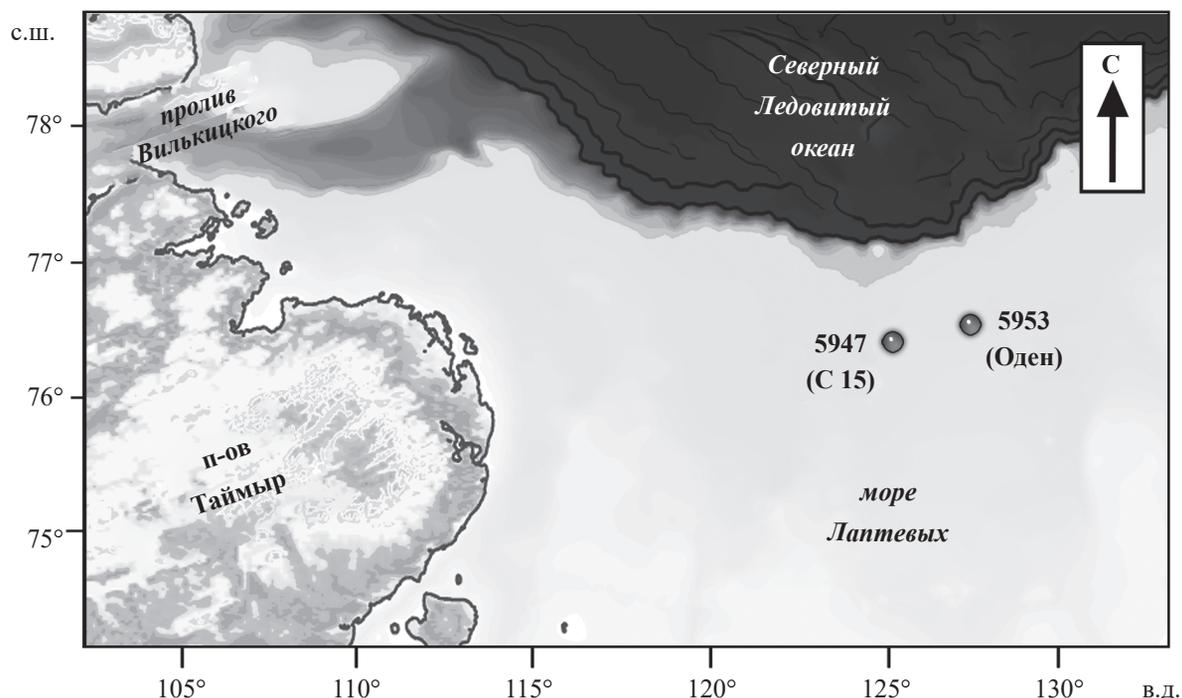


Рис. 1. Места пробоотбора донных отложений в 72-м рейсе НИС «Академик Мстислав Келдыш» в 2018 г.

После деасфальтенизации и упаривания пентанового раствора проводили последовательное элюирование фракций ОВ возрастающей полярности методом жидкостно-адсорбционной хроматографии с использованием силикагеля АСКГ с размером зерен 0.2–0.5 мм. Были выделены неполярная гексановая фракция (Г) и три фракции возрастающей полярности — гексан-бензолная (ГБ), бензолная (Б) и бензол-метанольная (БМ). Содержание экстрагированного ОВ в осадке приводится в единицах мг/г сухого осадка.

Изотопный состав углерода экстрагированного ОВ (29 горизонтов) и его фракций (145 образцов) измеряли с помощью элементного анализатора Flash EA 1112 (Thermo Scientific, Германия), соединенного с масс-спектрометром изотопного отношения Delta Plus XP (Thermo Fisher Scientific, Германия). Температура реактора окисления составляла 1020 °С, восстановительного реактора — 650 °С. Оценка правильности измерений осуществлялась по международному стандарту масла NBS 22 ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -29.7\text{‰}$ ). Каждый образец анализировался не менее трех раз. Стандартное отклонение анализа составляло  $\pm 0.2\text{‰}$ . Полученные значения изотопного состава углерода приведены в виде величины  $\delta^{13}\text{C}$  относительно международного стандарта VPDB.

Кластерный анализ данных по изотопному составу углерода Б фракции проводили с использованием TIBCO STATISTICA 13. Кластеризация данных проводилась с использованием метода К-средних. Данные по содержанию фракций ОВ (мас. %) и изотопному составу углерода фракций были обработаны

по методу главных компонент (PCA) без вращения, с использованием библиотек Python (sklearn, matplotlib и т. д.). Входные данные были центрированы и нормализованы по стандартному отклонению перед применением разложения по сингулярным значениям (SVD).

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Изотопный состав углерода и содержание фракций ОВ на различных горизонтах осадков показаны в табл. 1. На рис. 2–4 представлены ИФХ ОВ, построенные для разных горизонтов осадков станций 5947, 5953-2 и 5953-3. Значения  $\delta^{13}\text{C}$  Б фракции увеличиваются с глубиной осадка колонки станции 5953-3, уменьшаются с глубиной в колонке станции 5947, а для осадка колонки станции 5953-2 закономерности изменения  $\delta^{13}\text{C}$  Б фракции не выявлено. Значения  $\delta^{13}\text{C}$  БМ фракции уменьшаются с увеличением глубины осадка для колонок станций 5953-3, 5947, закономерности изменения  $\delta^{13}\text{C}$  БМ фракции с глубиной осадка для колонки станции 5953-2 также не выявлено. Поскольку Г фракция ОВ более подвержена микробному воздействию, чем другие фракции (Galimov, 2006), обычно значения  $\delta^{13}\text{C}$  Г фракции ОВ превышают значения  $\delta^{13}\text{C}$  ГБ фракции. Как видно на рис. 2, Г фракция ОВ поверхностного слоя осадка колонки станции 5953-3 была наименее затронута микробным воздействием. Значения  $\delta^{13}\text{C}$  БМ фракции ОВ осадка станции 5953-3 варьировались на 7.5 ‰ от  $-40.2\text{‰}$  до  $-32.7\text{‰}$ . Максимальной

Таблица 1. Изотопный состав углерода и содержание фракций ОВ на различных горизонтах осадков

Горизонт, см	$\delta^{13}\text{C}_{\text{общ}},$ ‰	Фракции									
		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. %
Колонка 5947											
Поверхность	-28.2	-29.3	4.21	-29.6	4.21	-27.6	7.81	-27.8	30.14	-28.4	53.63
0–3	-27.6	-29.0	9.29	-29.0	6.85	-26.9	11.01	-26.6	43.29	-28.7	29.56
3–6	-28.8	-30.0	10.51	-30.1	8.01	-27.6	10.76	-28.4	46.06	-28.8	24.66
6–9	-30.0	-31.1	10.13	-31.0	17.42	-29.5	13.21	-29.6	38.04	-29.3	21.20
9–12	-30.1	-31.4	17.47	-31.4	8.62	-31.2	10.72	-28.6	35.88	-29.9	27.31
12–15	-28.8	-29.6	19.63	-29.4	15.71	-30.5	5.44	-28.7	32.93	-27.6	26.29
15–18	-29.6	-30.8	10.58	-30.9	11.98	-30.9	4.93	-29.3	45.82	-29.2	26.69
18–21	-29.4	-30.6	22.39	-28.6	12.76	-29.9	3.34	-29.6	36.92	-28.2	24.59
21–22.5	-30.0	-30.5	25.93	-31.3	23.25	-30.8	4.48	-28.7	28.39	-29.1	17.95
Колонка 5953-2											
Поверхность	-29.3	-30.0	3.24	-31.0	2.80	-29.6	4.82	-28.9	30.73	-29.2	58.41
0–3	-29.0	-29.1	7.91	-29.3	4.02	-29.6	8.05	-28.8	40.64	-29.0	39.38
3–6	-29.7	-29.8	10.77	-30.2	3.39	-28.5	7.38	-29.8	43.24	-30.0	35.22
6–9	-29.2	-29.9	13.37	-31.1	5.85	-29.9	4.06	-28.9	36.88	-29.4	39.84
9–12	-29.6	-29.9	12.00	-30.9	5.18	-29.6	7.07	-28.6	36.38	-29.8	39.37
12–15	-29.4	-29.5	14.63	-30.1	12.55	-28.1	8.67	-29.5	41.21	-30.1	22.94
15–18	-29.4	-29.0	9.97	-29.5	21.16	-29.3	2.91	-29.1	35.57	-29.3	30.39
18–21	-29.1	-29.7	24.34	-29.3	9.10	-29.8	4.55	-28.9	30.46	-29.4	31.55
21–24	-30.1	-30.1	23.21	-30.5	17.22	-30.5	4.50	-30.5	30.10	-30.1	24.97
Колонка 5953-3											
Поверхность	-35.3	-39.6	16.61	-35.4	9.67	-33.0	9.05	-34.9	38.10	-33.5	26.57
0–3	-34.2	-34.0	8.35	-35.1	4.03	-32.5	9.93	-34.8	52.38	-33.4	25.31
3–6	-33.3	-33.3	14.85	-34.1	5.29	-33.0	6.94	-33.2	41.99	-33.5	30.93
6–9	-34.6	-34.8	12.74	-34.8	11.40	-33.9	10.13	-35.3	39.42	-33.3	26.31
9–12	-34.4	-31.2	12.90	-31.1	13.77	-34.6	5.71	-37.5	32.39	-33.8	35.23
12–15	-32.4	-29.9	18.06	-31.8	11.21	-30.5	4.18	-35.8	25.95	-31.9	40.60
15–18	-32.7	-30.5	21.83	-30.6	18.19	-30.2	9.75	-37.8	24.65	-32.2	25.58
18–21	-34.4	-31.5	8.18	-32.7	6.49	-33.0	4.64	-40.2	30.44	-31.5	50.25
21–24	-32.3	-32.9	23.55	-29.6	13.10	-30.7	4.43	-32.7	30.45	-32.7	28.47
24–27	-31.4	-28.4	10.53	-29.8	4.63	-30.4	6.74	-34.5	35.80	-30.1	42.30
27–29	-32.5	-29.8	16.84	-29.6	21.63	-29.9	9.31	-39.2	22.73	-31.4	29.49

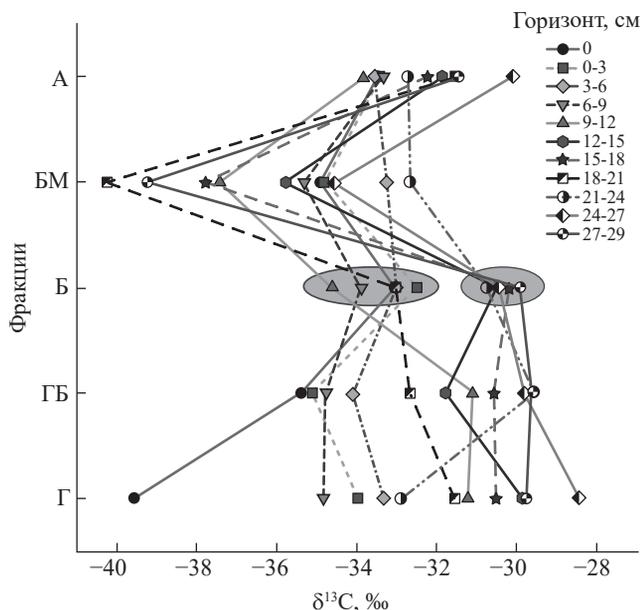


Рис. 2. ИФХ ОВ на разных горизонтах осадка колонки 5953-3. Серыми овалами обозначены кластеры.

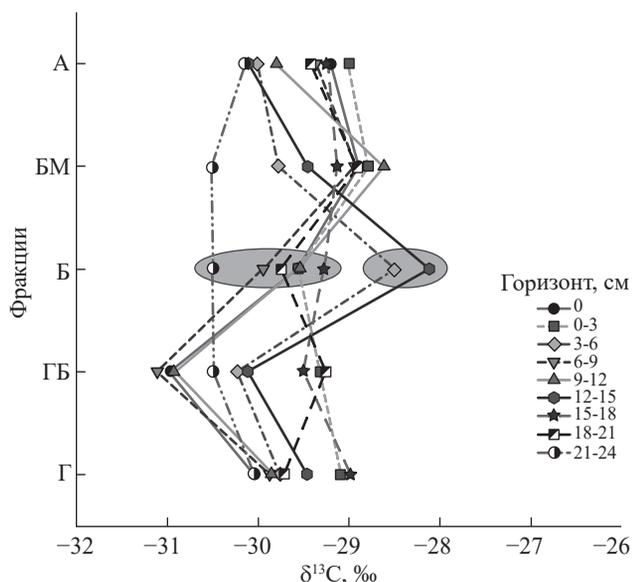


Рис. 3. ИФХ ОВ на разных горизонтах осадка колонки 5953-2. Серыми овалами обозначены кластеры.

величины значения  $\delta^{13}\text{C}$  БМ фракции достигали на горизонте 21–24 см.

Как видно из рис. 2–4, форма ИФХ ОВ меняется с глубиной осадка, отражая степень трансформации ОВ. Было показано, что ИФХ ОВ для отобранных осадков можно разделить на два кластера в соответствии со значениями  $\delta^{13}\text{C}$  Б фракции ОВ (отмечены серыми областями).

Из-за восходящего потока  $\text{CH}_4$  верхний слой осадка колонки станции 5953-3 был практически не

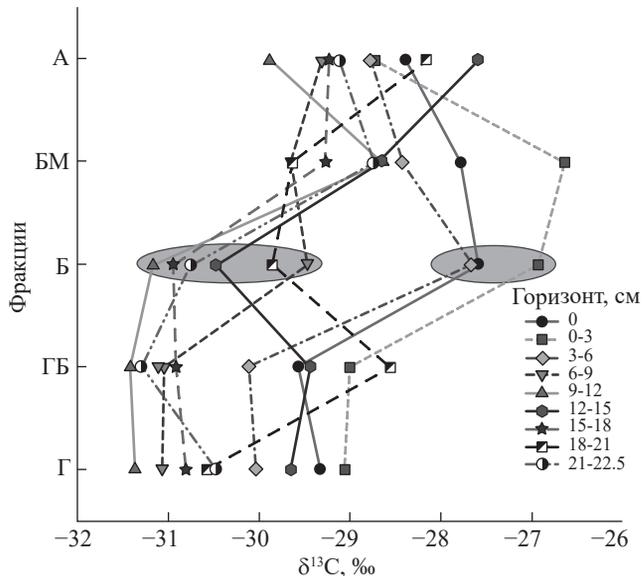


Рис. 4. ИФХ ОВ на разных горизонтах осадка колонки 5947. Серыми овалами обозначены кластеры.

окисленным (менее 0.5 см). Концентрация  $\text{CO}_2$ , являющегося продуктом окисления метана, увеличивалась с глубиной в 3–4 раза, как это было показано ранее в (Севастьянов и др., 2021). Основной тенденцией ИФХ ОВ осадка колонки станции 5953-2 (рис. 3) является уменьшение значений  $\delta^{13}\text{C}$  от А фракции к ГБ фракции. Значения  $\delta^{13}\text{C}$  Б фракции имеют максимальные значения только для горизонтов 3–6 см и 12–15 см. ИФХ ОВ станции 5947 имеют схожий тип с ИФХ осадка станции 5953-2 (рис. 4). Значения  $\delta^{13}\text{C}$  Б и БМ фракции повышены для трех верхних горизонтов (0 см, 0–3 см и 3–6 см) осадка станции 5947. Значения  $\delta^{13}\text{C}$  фракций ОВ изменялись не более чем на 4 ‰ для всех колонок осадков.

*Вертикальные профили экстрагированного ОВ и его значения  $\delta^{13}\text{C}$*

Количество экстрагированного ОВ из осадков колонок 5947, 5953-2 и 5953-3 уменьшалось с глубиной (рис. 5а). На поверхности осадка количество ОВ составляло 1.29 мг/г, 0.39 мг/г и 0.71 мг/г для колонок станций 5953-3, 5953-2 и 5947, соответственно. Для всех колонок ниже горизонта 20 см количество экстрагированного ОВ было примерно одинаковым – 0.20 мг/г. Однако для колонки станции 5953-3 в диапазоне глубин 10–20 см наблюдалось необычное увеличение примерно в три раза количества ОВ по сравнению с горизонтом 9–12 см. Также значения  $\delta^{13}\text{C}$  ОВ увеличивались на 2 ‰ на тех же горизонтах.

Среднее значение  $\delta^{13}\text{C}$  ОВ для колонки станции 5953-3 составило  $-33.4$  ‰, а для колонок станций 5953-2 и 5947 средние значения составили  $-29.4$  ‰ и  $-29.2$  ‰ соответственно. На рис. 5б показаны изменения в вертикальных профилях значений  $\delta^{13}\text{C}$  ОВ для колонок станций 5947, 5953-2 и 5953-3.

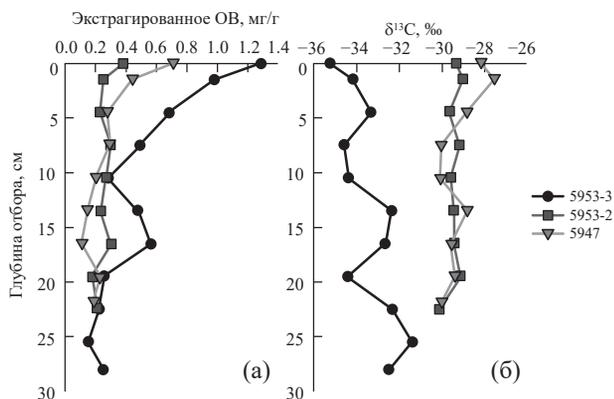


Рис. 5. Вертикальные профили содержания экстрагированного ОВ (а) и его значений  $\delta^{13}\text{C}$  ОВ (б) для осадка колонок станций 5947, 5953-2 и 5953-3.

Вертикальное распределение значений  $\delta^{13}\text{C}$  ОВ для колонки станции 5953-3 характеризуется более низкими значениями и иной формой кривой по сравнению с распределением  $\delta^{13}\text{C}$  ОВ для колонок станций 5947 и 5953-2.

## ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения количества кластеров, которые формируют значения  $\delta^{13}\text{C}$  Б фракции ОВ в морских осадках применялся кластерный анализ. Показано, что в осадке колонки станции 5953-3 формируется

два кластера с центрами  $-33.4\text{‰}$  (глубины 0–12 см) и  $-30.8\text{‰}$  (глубины 12–29 см); разница между центрами составила  $2.6\text{‰}$  (табл. 2). Первый центр кластера находился в поверхностном слое (0–12 см) морских осадков, в котором наблюдается высокая активность бактерий и архей (Savvichev et al., 2023). Второй центр кластера находился в более глубоком слое осадка 12–29 см. Таким образом, кластеры значений  $\delta^{13}\text{C}$  Б фракции ОВ в колонке станции 5953-3 располагаются в разных биогеохимических областях осадка (аэробных и анаэробных), в которых процессы трансформации ОВ протекают по-разному. При окислении метана до 85 % его углерода запасается в микробной биомассе или в экзометаболических (Pimenov et al., 2000). Также распределение УВГ указывает на специфику трансформации ОВ.

Осадок колонки 5953-3 был насыщен разнообразными газами (Севастьянов и др., 2021). Концентрация УВГ увеличивалась с глубиной осадка. В результате миграции газа из глубоких слоев концентрация насыщенных УВГ в осадке превышала концентрацию ненасыщенных УВГ. Только на глубине 12–29 см концентрации насыщенных, ненасыщенных УВГ и  $\text{CO}_2$  достигали постоянного уровня (Севастьянов и др., 2021). Низкие значения  $\delta^{13}\text{C}$  ОВ (рис. 5б) указывают на то, что ОВ в осадках содержится повышенное количество микробной биомассы (Savvichev et al., 2023). Значения  $\delta^{13}\text{C}$  ОВ в колонке станции 5953-3 увеличивались от  $-35.2\text{‰}$  до  $-31.4\text{‰}$  с возрастанием глубины осадка. Для колонок станций 5953-2

Таблица 2. Кластеризация значений  $\delta^{13}\text{C}$  Б фракции и характеристика вертикального распределения концентрации газов в осадках:  $\delta^{13}\text{C}_1$  и  $\delta^{13}\text{C}_2$  – центры кластеров, L – слой осадка, содержащий кластер

Колонка	Кластер 1, $\delta^{13}\text{C}_1(\text{‰})/$ L(см)	$\sigma_1^*(\text{‰})$	Кластер 2, $\delta^{13}\text{C}_2(\text{‰})/$ L(см)	$\sigma_2^*(\text{‰})$	$\Delta(\text{‰})^{**}$	Особенности распределения углеводородных газов (УВГ)****
5947 (фоновая)	$-27.4/$ (0–6)	0.7	$-30.4/$ (6–22.5)	0.4	3.0	1. С (насыщенные УВГ) > С (ненасыщенные УВГ), исключение С ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) > С ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) в слое 0–6 см 2. Max С ( $\text{CH}_4$ ) на горизонте 8 см
5953-2 (рядом с сипом)	$-28.5/$ (3–6, 12–15)	0.4	$-29.7/$ (0–21)***	0.3	2.2	1. С (ненасыщенные УВГ) > С (насыщенные УВГ) 2. Небольшое увеличение С УВГ на горизонте (3–6) и (12–15) см; увеличение С ( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ) на горизонте (3–6) см
5953-3 (сип)	$-33.4/$ (0–12)	0.9	$-30.8/$ (12–29)	1.1	2.6	1. С (насыщенные УВГ) > С (ненасыщенные УВГ) 2. Min С (ненасыщенные УВГ), max С (насыщенные УВГ) на горизонте 10 см

Примечания. \* – стандартное отклонение; \*\* –  $\Delta = |\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1|$ ; \*\*\* – интервал (0–21 см) глубин осадков, за исключением горизонтов 3–6 см, 12–15 см; \*\*\*\* – данные взяты из статьи (Севастьянов и др., 2021); С – концентрация УВГ.

и 5947 значения  $\delta^{13}\text{C}$  ОВ были значительно выше. Было высказано предположение, что активность бактерий и архей может приводить к увеличению содержания БМ фракции и уменьшению содержания фракции А (табл. 1). Интервал глубин 12–29 см характеризовался уменьшением содержания БМ фракции и увеличением содержания А фракции (табл. 1).

Форма ИФХ ОВ колонки станции 5953-3 аналогична форме ИФХ ОВ колонки осадка станции 5602-2 в Восточно-Сибирском море на горизонте 155–157 см, который находился в зоне сульфатредукции и накопления гидротроилита (Севастьянов и др., 2019). Отмечено некоторое сходство с формой ИФХ ОВ битумоидов гидротермальных рудных ассоциаций (Фрид, Банникова, 1990). Происходило обогащение изотопного состава  $^{12}\text{C}$  БМ фракции (за счет окисления неполярных фракций) и обогащение изотопного состава  $^{13}\text{C}$  Б фракции (термический эффект). Также форма ИФХ ОВ колонки станции 5953-3 похожа на форму ИФХ нефтепроявления U-2, образовавшегося в гидротермальном источнике кальдеры вулкана Узон на Камчатке (Галимов и др., 2015).

В осадке колонки станции 5953-2 были выявлены два кластера значений  $\delta^{13}\text{C}$  Б фракций с центром  $-29.7\text{‰}$  (глубины 3–6 см, 12–15 см) и  $-28.5\text{‰}$  (глубины 0–21 см, за исключением горизонтов 3–6 см и 12–15 см), разница между которыми составляла  $2.2\text{‰}$  (табл. 2). В этой колонке осадка концентрации ненасыщенных УВГ превышали концентрации насыщенных УВГ. Наибольшие концентрации насыщенных и ненасыщенных УВГ наблюдались на горизонтах 3–6 и 12–15 см (Севастьянов и др., 2021). Особенности ИФХ ОВ можно объяснить тем, что колонка 5953-2 располагалась близко к области газо-

выделения. Низкое содержание ненасыщенных УВГ в колонке станции 5953-2 по сравнению с их содержанием в колонке станции 5953-3 свидетельствует об ослабленной микробной активности в этом осадке (Севастьянов и др., 2021).

В осадке фоновой колонки 5947 также выявлены два кластера значений  $\delta^{13}\text{C}$  Б фракций с центром  $-30.4\text{‰}$  (глубины 0–6 см) и  $-27.4\text{‰}$  (глубины 6–22.5 см), разница между которыми составляла  $3.0\text{‰}$  (табл. 2). Концентрация насыщенных УВГ превышала концентрацию ненасыщенных УВГ, как и для колонки станции 5953-3. На горизонте 8 см наблюдалась самая высокая концентрация  $\text{CO}_2$ , а самые высокие концентрации насыщенных и ненасыщенных УВГ были обнаружены на горизонте 12 см (Севастьянов и др., 2021). Формы ИФХ ОВ для колонки станции 5953-3 в районе сипа и фоновой колонки станции 5947 принципиально различались, что свидетельствует о разных процессах диагенеза ОВ в осадках. Особенностью ИФХ ОВ колонки станции 5947 являлась закономерность  $\delta^{13}\text{C}$  (Б фракция)  $>$   $\delta^{13}\text{C}$  (А фракция) для слоя осадка 0–9 см и  $\delta^{13}\text{C}$  (Б фракция)  $<$   $\delta^{13}\text{C}$  (А фракция) для слоя осадка 9–22.5 см. На глубине от поверхности до 9 см ИФХ ОВ имела серповидную форму, что также характерно для неокомских отложений Западной Сибири. Такая форма ИФХ свидетельствует о незрелости ОВ в этом слое (Фрид, Банникова, 1990).

Анализ фракционного состава и изотопного состава углерода фракций с помощью PCA подтвердил разделение на кластеры различных слоев изученных морских осадков. PCA фракционного состава ОВ (рис. 6а) позволил выделить глубокие горизонты, характеризующиеся повышенным содержанием Г и ГБ фракций и поверхностные горизонты, харак-

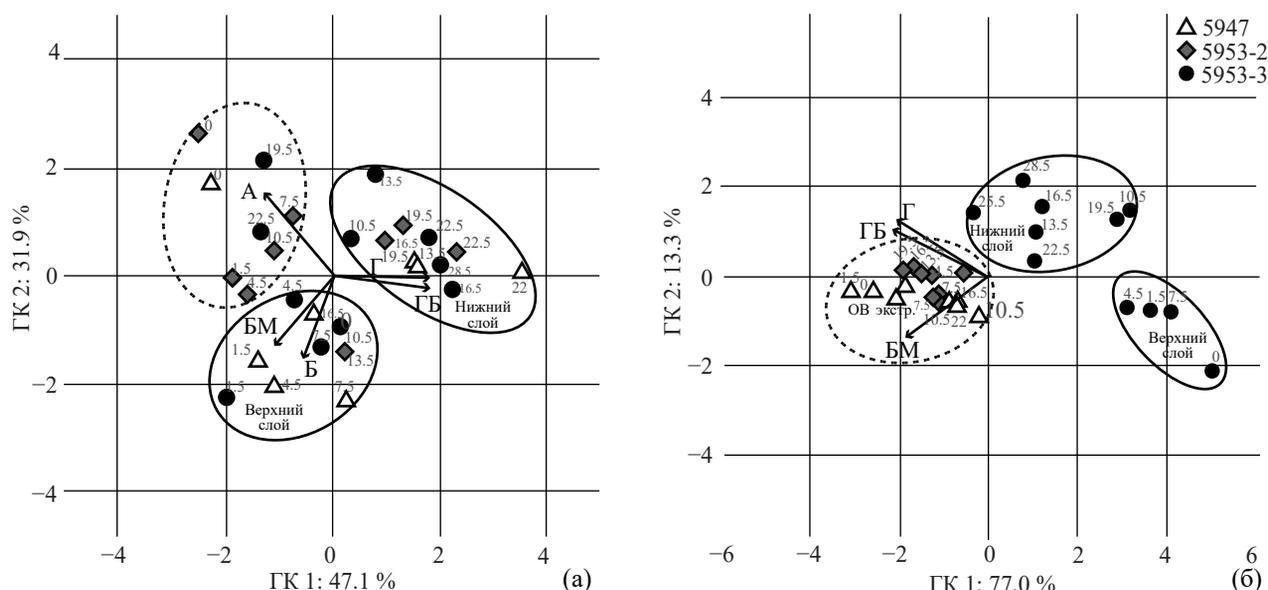


Рис. 6. Результаты PCA фракций ОВ осадков станций 5947, 5953-2, 5953-3: (а) по содержанию фракций; (б) по изотопному составу углерода.

теризующиеся большим содержанием Б и БМ фракций. РСА изотопного состава углерода фракций ОВ (рис. 6б) позволил идентифицировать ОВ поверхностных слоев осадка станции 5953-3, характеризующиеся выраженным обогащением А и Б фракций изотопом  $^{13}\text{C}$ , но более легким составом БМ фракции, и ОВ глубоких слоев, отличающиеся от верхних слоев обогащением БМ фракции изотопом  $^{12}\text{C}$  и соответствующим обогащением Г и ГБ фракций изотопом  $^{13}\text{C}$ .

Чтобы показать фракционирование изотопов углерода в процессе диагенеза ОВ, были построены усредненные ИФХ ОВ для трех колонок осадка (рис. 7).

Видно, что ИФХ ОВ для сиповой колонки станции 5953-3, для фоновой колонки станции 5947 и для колонки станции 5953-3, расположенной вблизи сиповой колонки 5953-3, отличаются друг от друга в результате разных процессов преобразования ОВ. В частности, А фракция колонки станции 5953-3 деградирует, и, соответственно, значения  $\delta^{13}\text{C}$  увеличиваются с глубиной. А фракция теряет изотопно-легкие структуры, которые переходят в БМ фракцию. Это вызывает увеличение концентрации  $^{12}\text{C}$  во фракции БМ (рис. 7). Как показано на рис. 7, на глубинах осадка более 12 см для колонок станций 5953-3, 5953-2 и 5947 значения  $\delta^{13}\text{C}$  Б, ГБ и Г фракций приближаются друг к другу. Это указывает на сходство процессов преобразования ОВ в глубоких слоях осадка. Хорошо видно (рис. 2–4, табл. 2), что для Б фракции значения  $\delta^{13}\text{C}$  для поверхностных и глубинных кластеров различаются.

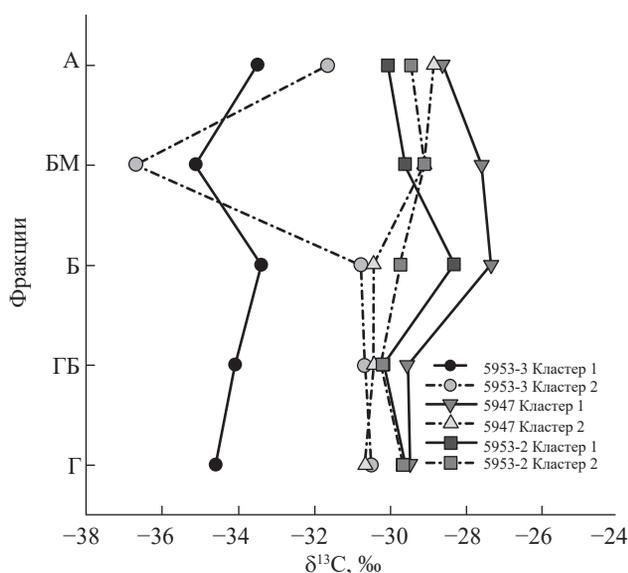


Рис. 7. Усредненные ИФХ ОВ для осадка колонок станций 5947, 5953-2, 5953-3.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе восходящей миграции газа в области сипов моря Лаптевых в осадке формируются два кластера значений  $\delta^{13}\text{C}$  Б фракции ОВ. Центр первого кластера значений  $\delta^{13}\text{C}$  Б фракции располагался в поверхностном слое ( $\approx 10$  см) морских осадков, где обычно происходит интенсивная микробная деятельность. Центр второго кластера значений  $\delta^{13}\text{C}$  Б фракций ОВ располагался в более глубоком слое осадков. Разница между центрами кластеров составляла 2–3 ‰. Наличие двух областей с различными биогеохимическими и микробными процессами дает представление о трансформации ОВ в осадке. Значительно более низкие значения  $\delta^{13}\text{C}$  БМ фракции, чем значения  $\delta^{13}\text{C}$  А фракции, также связаны с трансформацией ОВ при восходящем потоке газа через осадок и накоплением бактериальной массы. Было показано, что ИФХ ОВ заметно изменяются с увеличением глубины. Форма ИФХ ОВ дает представление о диагнетических процессах трансформации ОВ в морских осадках.

*Авторы благодарят капитана и экипаж НИС “Академик Мстислав Келдыш” за содействие в проведении экспедиции. Особую благодарность авторы выражают руководителю экспедиции М.В. Флинту и анонимным рецензентам и научному редактору статьи Е.О. Дубининой за подробные комментарии.*

*Работа поддержана Российским научным фондом № 23-27-00296.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Баранов Б.В., Лобковский Л.И., Дозорова К.А., Цуканов Н.В. (2019) Система разломов, контролирующая метановые сипы на шельфе моря Лаптевых. *Доклады Академии наук*. **486**(3), 354–358. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524863354-358>
- 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., Semiletov I.P., Dudarev O.V., Peresyppkin V.I., 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. <https://doi.org/10.1134/S0016702908020055>
- 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., Sevastyanov V.S., Karpov G.A., Kamaleeva A.I., Kuznetsova O.V., Konopleva I.V., Vlasova L.N. (2015) Hydrocarbons from a volcanic area. Oil seeps in the

- Uzon caldera, Kamchatka. *Geochem. Int.* **53**(12), 1019–1027. <https://doi.org/10.1134/S0016702915120046>
- Гринько А.А., Гончаров И.В., Шахова Н.Е., Густафссон О., Обласов Н.В., Романкевич Е.А., Зарубин А.Г., Кашапов Р.С., Гершелис Е.В., Дударев О.В., Мазуров А.К., Семилетов И.П., Черных Д.В. (2020) Характерные особенности молекулярного состава органического вещества осадков Моря Лаптевых в районах аномального выброса метана. *Геология и геофизика*. **61**(4), 560–585.
- Петрова В.И., Батова Г.И., Куршева А.В., Литвиненко И.В. (2010) Геохимия органического вещества донных отложений Центрально-Арктических поднятий Северного Ледовитого океана. *Геология и геофизика*. **51**(1), 113–125.
- Севастьянов В.С., Федулов В.С., Федулова В.Ю., Кузнецова О.В., Душенко Н.В., Наймушин С.Г., Стенников А.В., Кривенко А.П. (2019) Изотопно-геохимические исследования органического вещества морских осадков от дельты реки Индигирки до границы постоянных льдов в Восточно-Сибирском море. *Геохимия*. **64**(5), 451–459.
- Sevastyanov V.S., Fedulov V.S., Fedulova V.Yu., Kuznetsova O.V., Dushenko N.V., Naimushin S.G., Stennikov A.V., Krivenko A.P. (2019) Isotopic and geochemical study of organic matter in marine sediments from the Indigirka delta to the ice shelf border of the East-Siberian Sea. *Geochem. Int.* **57**(5), 489–498. <https://doi.org/10.1134/S0016702919050100>
- Севастьянов В.С., Федулова В.Ю., Стенников А.В., Кузнецова О.В., Наймушин С.Г., Душенко Н.В., Кривенко А.П. (2021) Особенности распределения газов в верхнем слое осадков в системе континентальный шельф моря Лаптевых – Ледовитый океан. *Океанология*. **61** (4), 472–487.
- 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.
- Frid A.M., Bannikova L.A. (1991) Effects of heat and oxidation on the carbon-isotope composition of organic-matter fractions. *Geochem. Int.* **28**, 1–11.
- Baranov B., Galkin S., Vedenin A., Dozorova K., Gebruk A., Flint M. (2020) Methane seeps on the outer shelf of the Laptev Sea: characteristic features, structural control, and benthic fauna. *Geo-Mar. Lett.* **40**, 541–557. <https://doi.org/10.1007/s00367-020-00655-7>
- Bindoff N.L., Cheung W.W.L., Kairo J.G. (2022) Changing Ocean, Marine Ecosystems, and Dependent Communities. *The Ocean and Cryosphere in a Changing Climate: Special Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. (Ed. by Portner H.-O., Roberts D.C., Masson-Delmotte V., Zhai P.) Cambridge University Press, Cambridge, 447–588. <https://doi.org/10.1017/9781009157964.007>
- Cheng L., Abraham J., Trenberth K.E., Fasullo J., Boyer T., Mann M.E., Zhu J., Wang F., Locarnini R., Li Y., Zhang B., Yu F., Wan L., Chen X., Feng L., Song X., Liu Y., Reseghetti F., Simoncelli S., Gouretski V., Chen G., Mishonov A., Reagan J., Li G. (2023) Another year of record heat for the oceans. *Adv. Atmos. Sci.* **40**, 963–974. <https://doi.org/10.1007/s00376-023-2385-2>
- Chuang M., Riedinger N., Mogollyn J.M., Jorgensen B.B. (2018) Global diffusive fluxes of methane in marine sediments. *Nature Geosci.* **11**, 421–425. <https://doi.org/10.1038/s41561-018-0122-8>
- Chuang P.-C., Yang T.F., Wallmann K., Matsumoto R., Hu C.-Y., Chen H.-W., Lin S., Sun C.-H., Li H.-C., Wang Y., Dale A.W. (2019) Carbon isotope exchange during anaerobic oxidation of methane (AOM) in sediments of the northeastern South China Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **246**, 138–155. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.11.003>
- Derrien M., Jeanneau L., Jarde E., Hur J., Kim S. (2023) Exploration of changes in the chemical composition of sedimentary organic matter and the underlying processes during biodegradation through advanced analytical techniques. *Environ. Chem.* **20**, 212–225. <https://doi.org/10.1071/EN23083>
- Douglas P.M.J., Stolper D.A., Smith D.A., Walter Anthony K.M., Paull C.K., Dallimore S., Wik M., Crill P.M., Winterdahl M., Eiler J.M., Sessions A.L. (2016) Diverse origins of Arctic and Subarctic methane point source emissions identified with multiply-substituted isotopologues. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **188**, 163–188. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.05.031>
- Drachev S.S., Savostin L.A., Grochev V.G., Bruni I.E. (1998) Structure and geology of the continental shelf of the Laptev Sea, Eastern Russian Arctic. *Tectonophysics*. **298**, 357–393. [https://doi.org/10.1016/S0040-1951\(98\)00159-0](https://doi.org/10.1016/S0040-1951(98)00159-0)
- Galimov E.M. (1995) Fractionation of carbon isotopes on the way from living to fossil organic matter. *Stable isotopes in the biosphere* (Ed. by E. Wada, T. Yoneyama, M. Minagawa, T. Ando, B.D. Fry) Kyoto university press, Japan, 133–170.
- Galimov E.M. (2006) Isotope organic geochemistry. *Org. Geochem.* **37**, 1200–1262. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.04.009>
- Knies J., Nowacyk N., Muller C., Vogt C., Stein R. (2000) A multiproxy approach to reconstruct the environmental changes along the Eurasian continental margin over the last 150 000 years. *Mar. Geol.* **163**, 317–344. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(99\)00106-1](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(99)00106-1)
- Kravchishina M.D., Lein A.Yu., Flint M.V., Baranov B.V., Miroshnikov A.Yu., Dubinina E.O., Dara O.M., Boev A.G., Savvichev A.S. (2021) Methane-derived authigenic carbonates on the seafloor of the Laptev Sea shelf. *Front. Mar. Sci.* **8**, 690304. <https://doi.org/10.3389/fmars.2021.690304>
- Kvamme B., Vasilev A. (2023) Danube Fan and Nyegga – the largest contrast European gas hydrate deposits for CO<sub>2</sub> storing and CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> production. *Int. J. Greenh. Gas Control.* **130**, 104014. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2023.104014>

- Lein A.Yu., Pimenov N.V., Galchenko V.F. (1997) Bacterial chemosynthesis and methanotrophy in the Manus and Lau basins ecosystems. *Mar. Geol.* **142**, 47–56. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(97\)00040-6](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(97)00040-6)
- Liu J., Liu Q., Zhu D., Meng Q., Huang X. (2019) The function and impact of deep fluid on the organic matter during the hydrogenation and evolution process. *Nat. Gas Geosci.* **4**, 231–244. <https://doi.org/10.1016/j.jnggs.2019.07.002>
- Meister P., Reyes C. (2019) The carbon-isotope record of the sub-seafloor biosphere. *Geosciences* **9**, 507. <https://doi.org/10.3390/geosciences9120507>
- Miller G.H., Brigham-Grette J., Alley R.B., Anderson L., Bauch H.A., Douglas M.S.V., Edwards M.E., Elias S.A., Finney B.P., Fitzpatrick J.J., Funder S.V., Herbert T.D., Hinzman L.D., Kaufman D.S., MacDonald G.M., Polyak L., Robock A., Serreze M.C., Smol J.P., Spielhagen R., White J.W.C., Wolfe A.P., Wolff E.W. (2010) Temperature and precipitation history of the Arctic. *Quat. Sci. Rev.* **29**, 1679–1715. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2010.03.001>
- Morimoto S., Goto D., Murayama S., Fujita R., Tohjima Y., Ishidoya S., Machida T., Inai Y., Patra P.K., Maksyutov S., Ito A., Aoki S. (2021) Spatio-temporal variations of the atmospheric greenhouse gases and their sources and sinks in the Arctic region. *Polar Sci.* **27**, 100553. <https://doi.org/10.1016/j.polar.2020.100553>
- Pankratova N.V., Belikov I.B., Kopeikin V.M., Skorokhod A.I., Shtabkin Yu.A., Malafeev G.V., Flint M.V. (2020) Concentration and isotopic composition of methane, associated gases, and black carbon over Russian Arctic seas (shipborne measurements). *Mar. Chem.* **60**, 593–602. <https://doi.org/10.1134/S0001437020050197>
- Peng W., Zhang L., Tumiati S., Brovarone A.V., Hu H., Cai Y., Shen T. (2021) Abiotic methane generation through reduction of serpentinite-hosted dolomite: Implications for carbon mobility in subduction zones. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **311**, 119–140. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.07.033>
- Pimenov N.V., Savvichev A.S., Rusanov I.I., Lein A.Yu., Ivanov M.V. (2000) Microbiological processes of the carbon and sulfur cycles at cold methane seeps of the North Atlantic. *Microbiology.* **69**, 709–721. <https://doi.org/10.1023/A:1026666527034>
- Savvichev A.S., Rusanov I.I., Kadnikov V.V., Beletsky A.V., Zakcharova E.E., Samylina O.S., Sigalevich P.A., Semiletov I.P., Ravin N.V., Pimenov N.V. (2023) Biogeochemical activity of methane-related microbial communities in bottom sediments of cold seeps of the Laptev Sea. *Microorganisms.* **11**, 250. <https://doi.org/10.3390/microorganisms11020250>
- Shakhova N., Semiletov I., Sergienko V., Lobkovsky L., Yusupov V., Salyuk A., Salomatin A., Chernykh D., Kosmach D., Panteleev G., Nicolsky D., Samarkin V., Joye S., Charkin A., Dudarev O., Meluzov A., Gustafsson O. (2015) The East Siberian Arctic Shelf: towards further assessment of permafrost-related methane fluxes and role of sea ice. *Phil. Trans. R. Soc. A.* **373**, 20140451. <https://doi.org/10.1098/rsta.2014.0451>
- Shindell D.T., Faluvegi G., Koch D.M., Schmidt G.A., Unger N., Bauer S.E. (2009) Improved attribution of climate forcing to emissions. *Science.* **326**, 716–718. <https://doi.org/10.1126/science.1174760>
- Sparkes R.B., Selver A.D., Gustafsson Ö., Semiletov I.P., Haghypour N., Wacker L., Eglinton T.I., Talbot H.M., van Dongen B.E. (2016) Macromolecular composition of terrestrial and marine organic matter in sediments across the East Siberian Arctic shelf. *The Cryosphere.* **10**, 2485–2500. <https://doi.org/10.5194/tc-10-2485-2016>
- Stein R., Boucsein B., Fahl K., Garcia de Oteyza T., Knies J., Niessen F. (2001) Accumulation of particulate organic carbon at the Eurasian continental margin during late Quaternary times: controlling mechanisms and paleoenvironmental significance. *Glob. Planet. Change.* **31**, 87–104. [https://doi.org/10.1016/S0921-8181\(01\)00114-X](https://doi.org/10.1016/S0921-8181(01)00114-X)
- Vetrov A.A., Romankevich E.A. (2004) Carbon cycle in the Russian Arctic seas. Springer, Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-06208-1>
- Yu M., Eglinton T.I., Haghypour N., Montlucon D.B., Wacker L., Hou P., Ding Y., Zhao M. (2021) Contrasting fates of terrestrial organic carbon pools in marginal sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **309**, 16–30. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.06.018>

## CARBON ISOTOPE TUPE-CURVES OF ORGANIC MATTER IN SEDIMENTS OF THE LAPTEV SEA (SEEP AREA)

© 2025 V. S. Sevastyanov<sup>a, \*</sup>, V. Yu. Fedulova<sup>a</sup>, O. V. Kuznetsova<sup>a</sup>, N. V. Dushenko<sup>a</sup>,  
V. S. Fedulov<sup>a</sup>, A. E. Bazhanova<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Vernadsky institute of geochemistry and analytical chemistry, Russian Academy of Sciences,  
Kosygina, 19, Moscow, 119991 Russia*

<sup>b</sup>*Center for petroleum science and engineering (CPSE), Skolkovo institute of science and technology (Skoltech),  
Bolshoy Boulevard (Skolkovo innovation center), 30, bld. 1, Moscow, 121205 Russia*

*\*e-mail: vsev@geokhi.ru*

Received March 26, 2024; revised October 3, 2024; accepted October 26, 2024

Organic carbon content combined with organic carbon isotope composition have been applied for the study of organic matter transformation in marine sediments during upward gas migration at seep areas of the Laptev Sea. Organic matter extracted from marine sediments was separated into five fractions (hexane, hexane-benzene, benzene, benzene-methanol, asphaltenes) using solvents of increasing polarity. It has been shown that in the seep the destruction of asphaltenes fractions leads to enrichment of benzene-methanol fraction by isotope-light components.  $\delta^{13}\text{C}$  values of benzene-methanol fractions were much lower than  $\delta^{13}\text{C}$  values of asphaltenes fractions and were associated with the accumulation of bacterial biomass in the sediments core through which the upward methane flow was passed. The organic matter of seep area sediment cores can be classified by two clusters, according to  $\delta^{13}\text{C}$  values of benzene fractions of organic matter. The first cluster center was in the surface layer (about 10 cm) of marine sediments. The second cluster center was in a deeper sediment layer. The difference in carbon isotope composition between the cluster centers was 2–3 ‰. The use of carbon isotope type-curves for different horizons of a sediment core has enabled a better understanding of the biological effects related to upward gas migration in seep areas of the Arctic Seas.

**Keywords:** Earth Sciences, Earth and Environmental Sciences, Geochemistry, Geology, Palaeoceanography, Sedimentology