

Моргунова И.П.¹, Литвиненко И.В.^{1, 2}, Куршева А.В.¹

(¹ФГБУ «ВНИИОкеангеология», г. Санкт-Петербург, e-mail i.morgunova@vniiio.ru;

²СПбГУ, Институт Наук о Земле, г. Санкт-Петербург)

Углеводородные молекулярные маркеры, как индикаторы разгрузки газовых флюидов в четвертичных отложениях впадины Дерюгина (Охотское море)

Morgunova I.P.¹, Litvinenko I.V.^{1, 2}, Kursheva A.V.¹

(¹FSBI “VNIIIOkeangeologia”, Saint-Petersburg, ²SPbSU, Institute of Earth Sciences, Saint-Petersburg)

Hydrocarbon molecular markers as indicator of gas seepage in Quaternary sediments of the Derugin's depression (Sea of Okhotsk)

Ключевые слова: Охотское море, четвертичные осадки, рассеянное органическое вещество, углеводородные молекулярные маркеры, холодные газовые флюиды.

Детальное изучение группового и молекулярного состава РОВ в плеистоцен-голоценовых отложениях Охотского моря в районе поднятия Кашеварова – впадины Дерюгина позволило охарактеризовать основные источники, фациальные условия осадконакопления и особенности органо-геохимического фона акватории в зоне, характеризующейся разгрузкой холодных газовых флюидов.

Региональная особенность осадконакопления в Охотском море заключается в первичной седиментационной неоднородности формирующихся осадков, которая определяется высокой биопродуктивностью его водной толщи и сложным гидрологическим режимом, поставляющим терригенный материал с речным стоком [1]. Важную роль в поставке первичной продукции в четвертичное время играли часто сменяющиеся периоды гляциации–дегляциации [2].

Осадочные разрезы отбирали на глубинах моря 513–1650 м, в интервалах отбора 0–260 см в ходе рейса НИС «Профессор Мультановский» в 2023 г. Изученные колонки располагаются на поднятии Кашеварова (ПМО-2307) и на склоне, расположенным между поднятием и впадиной Дерюгина (ПМО-2306, ПМО-2311 (дно каньона), ПМО-2317; рисунок). Разрез ПМО-2319 отобран из наиболее глубоководной части впадины Дерюгина, где были выявлены холодные газовые флюиды и баритовые постройки [3]. Изученные осадки (преимущественно пелиты и алевропелиты) содержат включения (песок, обломки моллюсков, полихеты, афиуры, примазки гидротроилита и запах сероводорода) указывающие на влияние, как эндогенных, так и экзогенных факторов на депонированное в них ОВ. Баритовые постройки, как правило, окружены обширными зонами мягких биотурбированных осадков, населенных двустворчатыми моллюсками (*Calyptogena* sp. и *Acharax* sp. (*Solemyidae*)), биологический

цикл которых основан на симбиозе с хемоавтотрофными эндосимбиотическими бактериями и связан с восстановительными условиями среды верхнего осадочного слоя, вследствие разгрузки сероводородного флюида [3]. Пелиты станции ПМО-2317 характеризуются резким запахом H_2S , прослойми гидротроилита и наличием обломков моллюсков, что может косвенно указывать на флюидную разгрузку и сопутствующую микробную активность в осадках.

Аналитическая процедура исследования рассеянного органического вещества (РОВ) включала: определение содержания органического ($C_{орг}$) и карбонатного ($C_{карб}$) углерода, извлечение хлороформного ($A_{хл}$) и спирто-бензольного ($A_{сп-б}$) битумоидов, гуминовых кислот (ГК) и остаточного ОВ (ООВ), определение группового состава битумоидов ($A_{хл}$) и молекулярного состава углеводородов (УВ). Фракции алифатических и ароматических УВ выделяли хроматографически и исследовали методом ГХ-МС (Agilent 5973/6850 с квадрупольным масс-селективным детектором) [4].

Содержание $C_{орг}$ варьирует в узких пределах 0.2–1.3% в осадке и составляет в среднем 0.9%, что согласуется с ранее полученными данными для илистых отложений Охотского моря [4, 5]. Содержание ГК в пробах колеблется от 6.7 до 35.2% в ОВ, а ООВ изменяется от 61.7 до 90.3% в ОВ (таблица). При этом максимальные концентрации ГК приурочены к верхним слоям осадка, что указывает на поступление свежего вещества терригенного генезиса. Содержание хлороформного битумоида ($A_{хл}$) составляет в среднем 0.02% в осадке, что соответствует фоновым характеристикам поверхностных отложений высокосириотных морей (таблица) [4].

н-Алканы в РОВ осадков представлены гомологическим рядом $n\text{-}C_{15}\text{-}n\text{-}C_{37}$ и имеют преимущественно бимодальный тип распределения. Уровень зрелости по н-алканам ($CPI\ 1_{22-30} \geq 2.1$, таблица) не выходит за границы позднего диагенеза. Несмотря на то, что во всех отложениях низкомолекулярные компоненты гидробионтного и/или микробного происхождения имеют подчиненную роль ($n\text{-}C_{15-19}/n\text{-}C_{27-31} \leq 0.6$, TAR ≥ 2.8 ; таблица), их вклад в состав РОВ отдельных горизонтов нельзя недооценивать. Так, поверхностные осадки станции ПМО-2306Б(0–2) см и (18–23) см, а также отдельные прослой станций ПМО-2307Б(0–2), ПМО-2317Т(59–70), ПМО-2317Т(130–140), ПМО-2319Б(0–2) характеризуются максимумами в низкомолекулярном диапазоне $n\text{-}C_{16} – n\text{-}C_{19}$, что указывает на вклад ОВ как микробов, так и гидробионт. В составе н-алканов среднего и высокомолекулярного диапазона в пробах присутствуют компоненты водных макрофитов ($n\text{-}C_{21} – n\text{-}C_{23}$), мхов ($n\text{-}C_{23} – n\text{-}C_{25}$ *Sphagnum sp.*) и высших растений $n\text{-}C_{25}^+$ (54% от суммы всех н-алканов, рисунок) [6, 7]. Это согласуется с высоким содержанием в ароматической фракции РОВ фенантрена и алкил-фенантренов, являющихся продуктами трансформации абиетиновой и пимаровой кислот [7]. Эти структуры ассоциированы, как

правило, с минеральной матрицей терригенных пород и характеризуют поставку аллохтонного РОВ в осадки Охотского моря с ледовым разносом и амурским речным стоком и далее транспортируются восточно-сахалинским течением в центральную и восточную часть акватории [7]. При этом значения MPI1 ≥ 0.4 (таблица) свидетельствуют о более высоком постдиагенетическом уровне трансформации ароматических компонентов РОВ, что согласуется с предыдущими исследованиями [8].

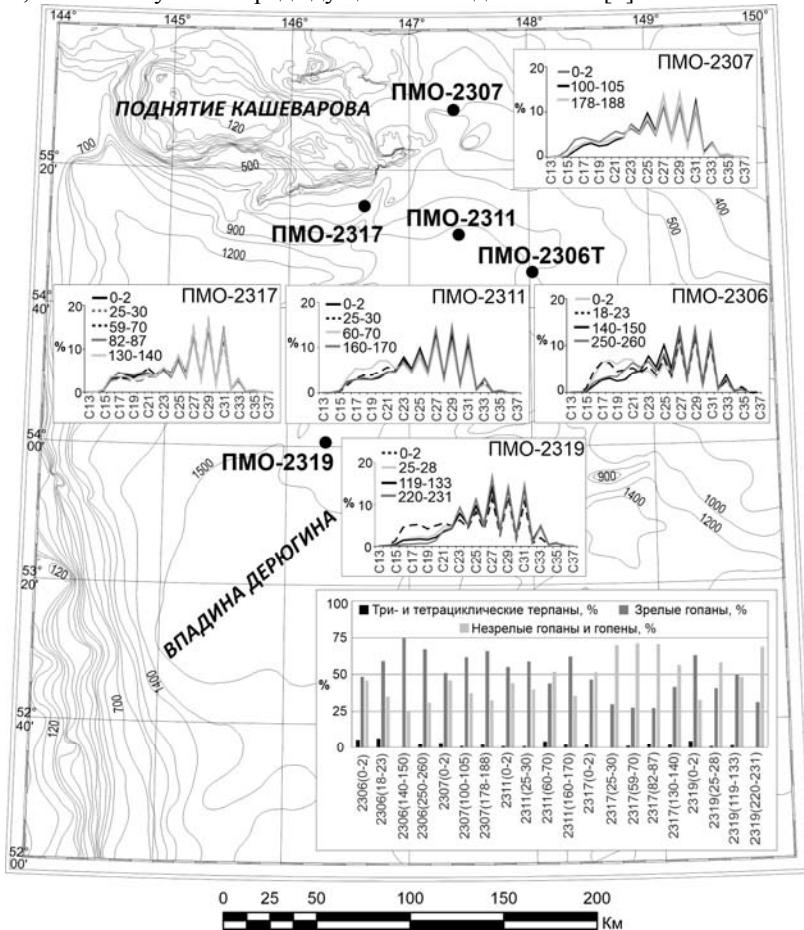


Рисунок. Схема расположения точек пробоотбора в Охотском море. Врезки: содержание компонентов (в %) от суммы н-алканов и терпанов (внизу).

В составе алифатической фракции УВ в РОВ донных отложений были идентифицированы метилированные алканы (3,5, 3,6 и 3,7-диметилалканы,

m/z 99, 113, 127). Предшественниками этих соединений в исходном ОВ с большой степенью вероятности можно считать тетра- и диэфирные липиды архей и бактерий, что указывает на существенную роль микробных источников в формировании пула ОВ акватории [9].

Таблица. Основные параметры углеводородных молекулярных маркеров

№ п/п	Номер станции	Интервал отбора, см	Изопреноиды и н-алканы					Гопаны			Стераны	ПАУ	
			Пр/ Фит	К _{н30}	CPI1	OEP 17-19	OEP 27-31	TAR	H ₂₉ / H ₃₀	H ₃₁ / H ₃₀	H ₃₃ / (S+R)		
1	ПМО-2306Б	0-2	1.2	0.6	2.9	1.0	5.8	2.8	0.5	0.4	0.7	0.5	0.5
2		18-23	1.5	0.6	2.9	0.9	6.0	3.8	0.6	0.4	0.6	0.7	0.4
3	ПМО-2306Т	140-150	2.1	0.8	2.6	1.0	5.5	8.1	0.6	0.6	0.5	2.0	0.7
4		250-260	2.3	0.8	2.8	0.9	6.2	6.9	0.5	0.6	0.5	0.9	0.6
5	ПМО-2307Б	0-2	2.6	0.9	2.1	0.9	3.8	3.6	0.5	0.5	0.5	0.7	0.4
6	ПМО-2307Т	100-105	2.5	0.9	2.3	1.0	4.3	7.7	0.6	0.6	0.6	0.7	0.7
7		178-188	2.6	0.9	2.4	0.9	4.9	6.0	0.6	0.7	0.6	0.7	0.7
8	ПМО-2311-Б	0-2	3.5	1.0	2.6	1.0	5.0	5.9	0.7	0.6	0.5	0.0	0.6
9		25-30	2.9	1.0	2.6	1.0	4.9	5.7	0.6	0.5	0.6	0.7	0.6
10	ПМО-2311Т	60-70	1.7	0.6	2.5	1.0	5.2	2.8	0.4	0.5	0.7	1.6	0.5
11		160-170	2.4	0.9	2.8	0.9	6.3	6.7	0.6	0.6	0.5	0.6	0.6
12	ПМО-2317Б	0-2	1.8	0.8	3.3	1.0	6.7	5.1	0.6	0.4	0.7	2.5	0.5
13		25-30	1.9	0.8	3.1	1.0	6.0	7.6	0.5	0.5	0.7	0.0	0.5
14	ПМО-2317Т	59-70	1.9	0.7	2.8	0.9	6.1	5.5	0.4	0.5	0.7	1.4	0.4
15		82-87	1.5	0.6	3.3	1.0	6.6	4.8	0.4	0.6	0.7	2.1	0.4
16		130-140	2.0	0.7	3.3	0.9	7.0	7.0	0.5	0.5	0.6	1.9	0.4
17	ПМО-2319Б	0-2	2.3	0.7	2.6	0.9	5.7	3.3	0.6	0.5	0.6	1.0	0.4
18		25-28	2.7	0.7	2.7	0.9	5.7	9.4	0.4	0.7	0.6	0.6	0.5
19	ПМО-2319Т	119-133	2.6	0.7	2.5	0.9	4.6	12.3	0.4	0.8	0.5	0.9	0.6
20		220-231	2.2	0.6	3.0	1.0	6.0	37.2	0.4	1.3	0.4	1.7	0.6

В большей части изученных отложений терпановые УВ в РОВ представлены смесью зрелых компонентов, сорбированных на глинистой минеральной матрице, и незрелых ββ-гопанов и гопенов, маркирующих свежее микробное ОВ (рисунок). В РОВ поверхностных горизонтов колонок ПМО-2306, ПМО-2307, ПМО-2311 и ПМО-2317 повышается содержание незрелых структур. При этом, если в первых двух станциях их содержание закономерно снижается вниз по разрезу, то в осадках ПМО-2311 и 2317, а также 2319 оно, напротив, возрастает. Этот рост согласуется с предположением о разгрузке флюида, которая стимулирует развитие микробных сообществ в погруженных осадочных слоях.

Стераны, являющиеся компонентами ОВ эукариот, представлены в отложениях в основном холестанами и этилхолестанами ($\Sigma C_{27}/\Sigma C_{29}$ 0.5÷2.5, таблица) морского и терригенного генезиса соответственно. При этом их невысокое содержание объясняется, скорее всего, недостаточной степенью зрелости ОВ эукариот и согласуется с наличием в осадках генетических предшественников олеанана – олеан-13(18)-ена и олеан-12-ена, являющихся

молекулярными маркерами высших растений [7].

Таким образом, комплексная оценка геохимических показателей РОВ указывает на существенную роль терригенного ОВ в изученных четвертичных отложениях склонов поднятия Кашеварова – впадины Дерюгина. При этом специфический состав УВ молекулярных маркеров в отдельных образцах, позволяет говорить о процессах микробиальной активности, связанных с разгрузкой холодных газовых флюидов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Астахов А.С. Позднечетвертичное осадконакопление на шельфе Охотского моря. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1986. 140 с.
2. Seki O., Ikebara M., Kawamura K. et al. Reconstruction of paleoproductivity in the Sea of Okhotsk over the last 30 kyr // Paleoceanography. 2004. V. 19. P. 1–18.
3. Greinert J., Bollwerk S.M., Derkachev A. et al. Massive barite deposits and carbonate mineralization in the Derugin Basin, Sea of Okhotsk: precipitation process at cold seep sites // Earth and Planetary Science Letters. 2002. V. 203. P. 165–180.
4. Morgunova I.P., Petrova V.I., Litvinenko I.V. et al. Hydrocarbon molecular markers in the Holocene bottom sediments of the Barents Sea as indicators of natural and anthropogenic impacts // Marine Pollution Bulletin. 2019. V. 149. P. 1–12.
5. Немировская И.А. Содержание и состав углеводородов в донных осадках сахалинского шельфа // Геохимия. 2008. № 4. С. 414–421.
6. Ficken K.J., Li B., Swain D.L., Eglinton G. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes // Organic Geochemistry. 2000. V. 31. P. 745–749.
7. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The Biomarker Guide: vol. 2 // Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.
8. Seki O., Yoshikawa C., Nakatsuka T. et al. Fluxes, source and transport of organic matter in the western Sea of Okhotsk: Stable carbon isotopic ratios of n-alkanes and total organic carbon // Deep-Sea Research I. 2006. V. 53. P. 253–270.
9. Каширцев В.А., Дзюба О.С., Никитенко Б.Л. и др. Геохимия высокомолекулярных диметилалканов // Геология и геофизика. 2021. Т. 62. № 8. С. 1056–1068.

Detailed study of composition of the dispersed organic matter and hydrocarbon molecular markers in the Pleistocene-Holocene bottom sediments of the Sea of Okhotsk (Kashavarov rise – Derugin's depression) is performed. The main sources of organic matter, facial conditions of sedimentation and specificity of organic-geochemical background in zone of the cold gas fluid discharge was studied.