

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

(¹ФГБУ «ВНИИОкеангеология», г. Санкт-Петербург, e-mail i.morgunova@vniio.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 “VNIIOkeangeologia”, 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 плейстоцен-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, расположенном 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 (*Calyplogena* sp. и *Acharax* sp. (*Solemyidae*)), биологический

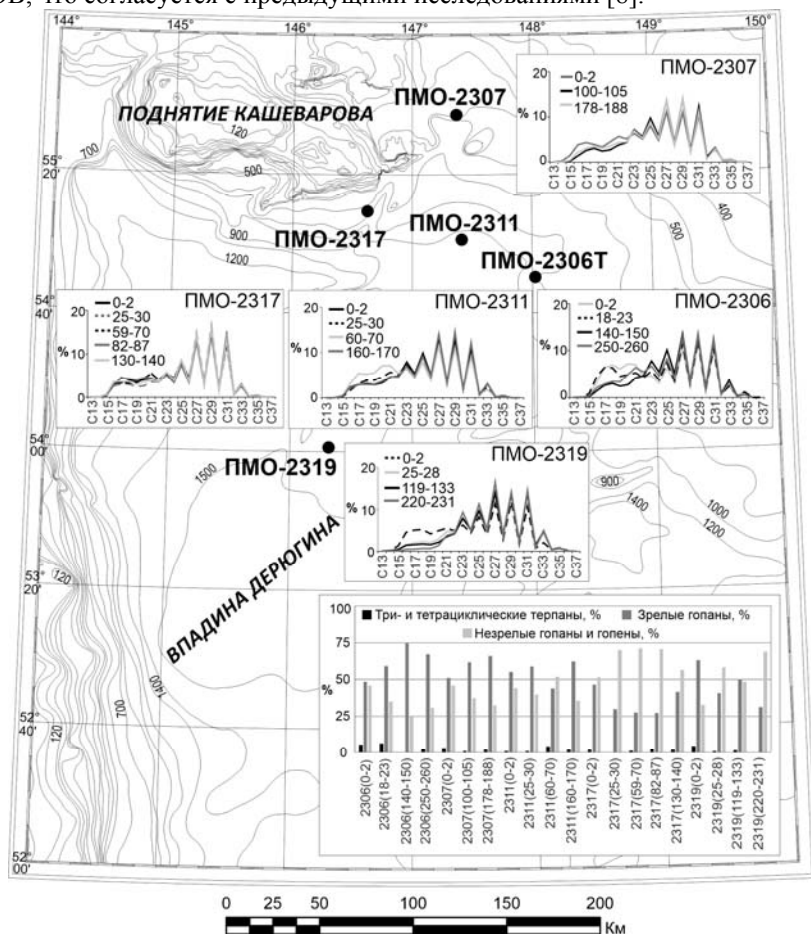
цикл которых основан на симбиозе с хемоавтотрофными эндосимбиотическими бактериями и связан с восстановительными условиями среды верхнего осадочного слоя, вследствие разгрузки сероводородного флюида [3]. Пелиты станции ПМО-2317 характеризуются резким запахом H_2S , прослоями гидротроилита и наличием 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 $0.2 \div 1.3\%$ 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 высокоширотных морей (таблица) [4].

н-Алканы в РОВ осадков представлены гомологическим рядом $n-C_{15}$ - $n-C_{37}$ и имеют преимущественно бимодальный тип распределения. Уровень зрелости по н-алканам ($CPI_{122-30} \geq 2.1$, таблица) не выходит за границы позднего диагенеза. Несмотря на то, что во всех отложениях низкомолекулярные компоненты гидробионтного и/или микробного происхождения имеют подчиненную роль ($n-C_{15-19}/n-C_{27-31} \leq 0.6$, $TAR \geq 2.8$; 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 прослои станций ПМО-2307Б(0–2), ПМО-2317Т(59–70), ПМО-2317Т(130–140), ПМО-2319Б(0–2) характеризуются максимумами в низкомолекулярном диапазоне $n-C_{16}$ – $n-C_{19}$, что указывает на вклад ОВ как микробов, так и гидробионт. В составе н-алканов среднего и высокомолекулярного диапазона в пробах присутствуют компоненты водных макрофитов ($n-C_{21}$ – $n-C_{23}$), мхов ($n-C_{23}$ – $n-C_{25}$ *Sphagnum sp.*) и высших растений $n-C_{25}+$ (54% от суммы всех н-алканов, рисунок) [6, 7]. Это согласуется с высоким содержанием в ароматической фракции РОВ фенантрена и алкил-фенантронов, 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 $МРП \geq 0.4$ (таблица) свидетельствует о более высоком постдиагенетическом уровне трансформации ароматических компонентов РОВ, что согласуется с предыдущими исследованиями [8].



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 n-алканы						Гопаны			Стераны $\Sigma C_{27}/\Sigma C_{29}$	ПАУ MPI 1
			Пр/Фит	K _{пго}	СРП 17-19	ОЕР 27-31	ОЕР 27-31	TAR	H ₂₉ / H ₃₀	H ₃₁ / H ₃₀	H ₃₂ / (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	ПМО-2306Б	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-2306Г	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	ПМО-2306Г	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-2307Г	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	ПМО-2307Г	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	ПМО-2311-Б	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-2311Г	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	ПМО-2311Г	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	ПМО-2317Б	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-2317Г	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	ПМО-2317Г	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	ПМО-2317Г	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	ПМО-2319Б	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-2319Г	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	ПМО-2319Г	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 $\beta\beta$ -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., Ikehara 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 (Kashevarov 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.