

**ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ДОННЫХ ОСАДКОВ ЗОНЫ
ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ (РАЙОН БУХТЫ ФРОЛИХА,
СЕВЕРНЫЙ БАЙКАЛ)**

Елена Анатольевна Костырева

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории геохимии нефти и газа, тел. (383)330-95-17, e-mail: KostyrevaEA@ipgg.sbras.ru

Владимир Аркадьевич Каширцев

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3, доктор геолого-минералогических наук, член-корреспондент РАН, главный научный сотрудник лаборатории геохимии нефти и газа, тел. (913)379-27-82, e-mail: KashircevVA@ipgg.sbras.ru

Валерий Иванович Москвин

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3, доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории геохимии нефти и газа, тел. (383)330-93-26, e-mail: MoskvinVI@ipgg.sbras.ru

Сергей Викторович Букин

Лимнологический институт СО РАН, 664033, Россия, г. Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3, кандидат биологических наук, научный сотрудник лаборатории микробиологии углеводов, тел. (3952)42-54-15, e-mail: sergeibukin@lin.irk.ru

Андрей Владимирович Хабуев

Лимнологический институт СО РАН, 664033, Россия, г. Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3, главный специалист лаборатории геологии оз. Байкал, тел. (3952)42-53-12, e-mail: shock@lin.irk.ru

На основе комплекса геохимических характеристик (пиролитических, битуминологических, биомаркерных) показано, что степень преобразованности органического вещества донных осадков, обогащенных биомассой планктона или хвоей сосны даже после термобарического культивирования (в условиях протокатагенеза при температуре +80°C и давлении 25 атм) остается низкой (стадия ПК₁).

Ключевые слова: органическое вещество, озеро Байкал, донные осадки, битумоид, углеводороды-биомаркеры, ароматические соединения.

**ORGANIC MATTER OF BOTTOM SEDIMENTS
FROM THE ZONE HYDROTHERMAL ACTIVITY
(FROLIKHA BAY, NORTH BAYKAL)**

Elena A. Kostyreva

Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, 3, Prospect Akademik Koptyug St., Novosibirsk, 630090, Russia, Ph. D., Senior Researcher of Laboratory of Petroleum Geochemistry, phone (383)330-95-17, e-mail: KostyrevaEA@ipgg.sbras.ru

Vladimir A. Kashirtsev

Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, 3, Prospect Akademik Koptyug St., Novosibirsk, 630090, Russia, D. Sc., Corresponding Member of RAS, chief researcher of Laboratory of Petroleum Geochemistry, phone: (383)330-93-26, e-mail: KashirtsevVA@ipgg.sbras.ru

Valeriy I. Moskvina

Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, 3, Prospect Akademik Koptyug St., Novosibirsk, 630090, Russia, D. Sc., Leading Researcher of Laboratory of Petroleum Geochemistry, phone: (383)330-93-26, e-mail: MoskvinaVI@ipgg.sbras.ru

Sergei V. Bukin

Limnological institute SB RAS, 3, Ulan-Batorskaya St., Irkutsk, 664033, Russia, Ph. D., Research Fellow, Laboratory of Hydrocarbon Microbiology, phone: (3952)42-54-15, e-mail: sergeibukin@lin.irk.ru

Andrey V. Khabuev

Limnological institute SB RAS, 3, Ulan-Batorskaya St., Irkutsk, 664033, Russia, Main Specialist, Laboratory of Lake Baikal Geology, phone: (3952)42-54-15, e-mail: shock@lin.irk.ru

The organic matter of bottom sediments enriched by biomass of plankton or pine needles has been studied with a complex of geochemical methods (pyrolysis, bituminological and biomarker analyses). The maturity of the organic matter remains low (PK1) even after thermobaric cultivation (in conditions of protokatagenesis at temperature of +80°C and pressure of 25 bar).

Key words: organic matter, Lake Baikal, bottom sediments, chloroform extracts, hydrocarbon biomarkers, aromatic compounds.

Объект исследования – органическое вещество интегральной пробы осадков из слоёв 10-24 см (окисленный диатомовый алевритовый или коричневого цвета) и 50-59 см (восстановленный диатомовый алевритовый или серого и оливково-черного цвета, насыщенный гидротроилитом) зоны гидротермальной активности, расположенной в районе бухты Фролиха (Северный Байкал), обогащенной субстратами. Выбор субстратов обусловлен тем, что биомасса зоопланктона и хвоя сосны сибирской наравне с биомассой диатомовых водорослей, использовавшейся в ранее проведенных экспериментах [6], являются наиболее распространенными типами органического вещества, поступающими в осадки озера Байкал. Пробы донных осадков отбирали сотрудники лаборатории геологии озера Байкал и микробиологии углеводов Лимнологического института СО РАН с помощью гравитационной трубы в июле 2017 г. с борта научно-исследовательского судна «Г.Ю. Верещагин».

Цель исследования: оценить степень преобразования органического вещества донных осадков с добавлением биомассы планктона и хвои сосны до и после термобарического культивирования (в условиях протокатагенеза при температуре +80°C и давлении 25 атм), проведя исследования его состава комплексом геохимических методов (пиролиз, экстракция битумоидов, газожидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия). Термобарическое культивирование (380 суток) микробных сообществ трех проб осадка (проба 1 – субстрат планктон; проба 2 – субстрат хвоя сосны; проба 3 – контроль-

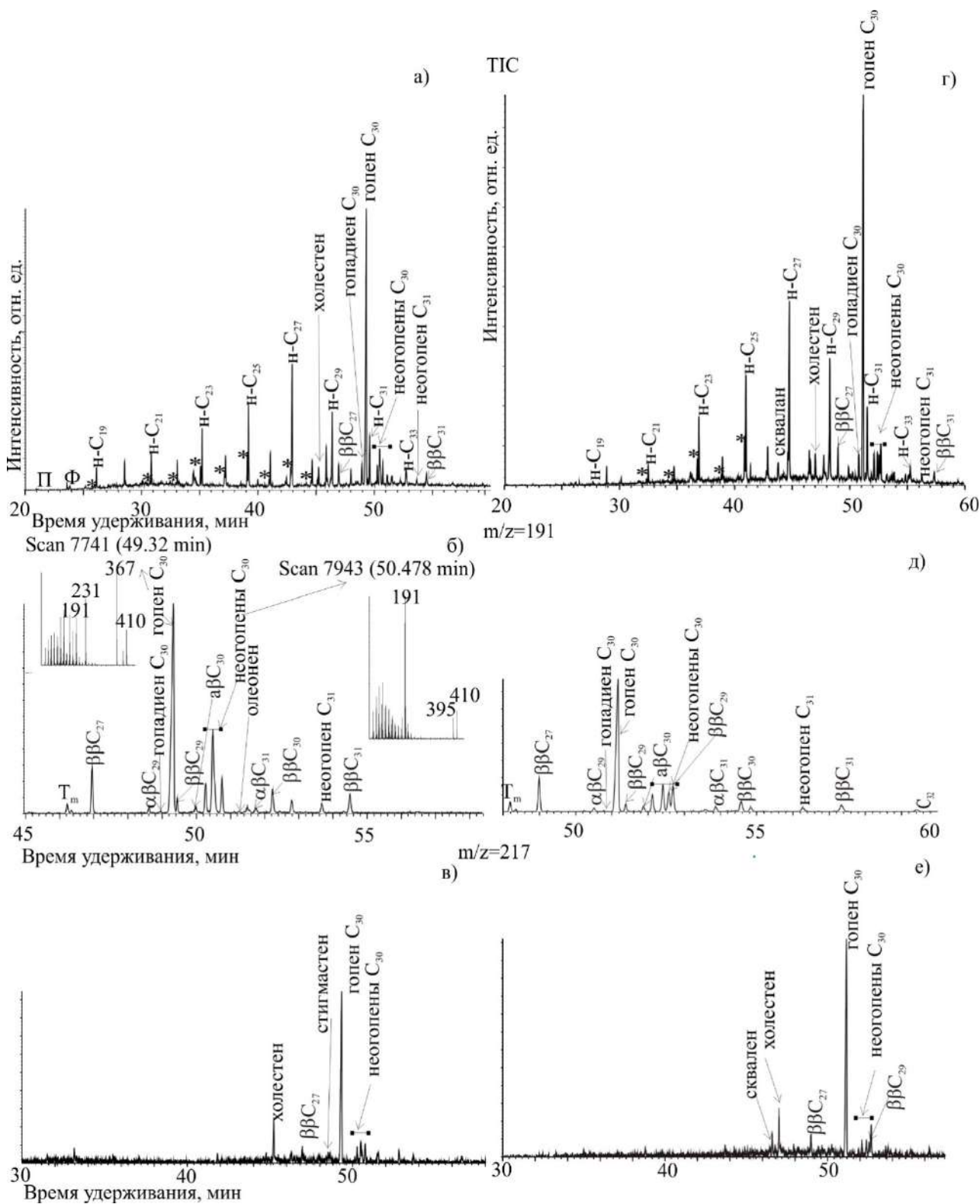
ная (субстрат планктона добавлен в стерилизованный осадок)) в условиях протокатагенеза (при температуре +80°C давлении 25 атм) проведено на базе лаборатории клатратных соединений Института неорганической химии СО РАН им. А. В. Николаева.

Результаты

Для органического вещества изученных донных осадков характерны низкие значения пиролитических параметров S_1 и S_2 (1-2,5 и 2,5-3 мгУВ/гС_{орг} соответственно). В качестве «пиролитического» параметра зрелости органического вещества (ОВ) служит температура максимальной скорости выделения углеводородов (УВ) при нагреве образца с постоянной скоростью в инертной атмосфере ($T_{\text{макс}}$). В исследуемых образцах она остается невысокой ($\leq 422^\circ\text{C}$) и после термобарического культивирования, что говорит о низкой степени преобразованности ОВ [1, 2 и др.]. Концентрация органического углерода (С_{орг}) и содержание битумоидов в донных осадках с добавлением биомассы планктона на порядок ниже, чем с добавлением хвои сосны (0,4% и 0,13-0,15% на породу против 4% и 1,14% соответственно), что сохраняется и после эксперимента (0,4% и 0,11-0,14% против 4% и 1,07%). В групповом составе всех битумоидов доминируют асфальтово-смолистые компоненты (до 97%). После эксперимента более значительно увеличилась концентрация УВ в пробах с добавлением хвои сосны (с 3 % до 14% на битумоид), чем с добавлением планктона (с 7 до 13%). Значения отношений насыщенных УВ к ароматическим в битумоидах возрастают от 0,4-0,5 до 0,7-2,6. Такой групповой состав характерен для низкопреобразованных или остаточно-автохтонных битумоидов.

В насыщенной фракции были идентифицированы нормальные алканы, алкены, изопреноиды и полициклические углеводороды-биомаркеры стеранового и терпанового состава (рисунок). Молекулярно-массовое распределение нормальных алканов во всех пробах «пилообразное» с доминированием нечетных соединений, среди которых в максимальной концентрации находится С₂₇ (см. рисунок). В составе гомологического ряда 1-алкенов также доминируют нечетные УВ с максимальной концентрацией на С₂₅. Значение отношения пристан (П) к фитану (Ф) уменьшилось после эксперимента в 1,5-3 раза. Параметры преобразованности по нормальным и ациклическим алканам изменяются незначительно (коэффициент нечетности (СРІ по [5]) – от 3 до 5; коэффициент $1/K_i = 1/((n-C_{17}+n-C_{18})/(П+Ф))$ - от 0,3-0,4 до 0,4-0,5), что свидетельствует о низкой преобразованности ОВ и после эксперимента.

На фрагментограммах при $m/z=191$, даже после эксперимента, во всех пробах идентифицируются биогапаны: С₂₇, С₂₉, С₃₁ и неогопены: С₃₀, С₃₁. Схема образования неогоп-13(18)енов С₂₉ и С₃₀ из липидов приведена в работе [4]. Геогапаны С₂₇, С₂₉, С₃₀ и С_{31R} находятся в следовых концентрациях (см. рисунок).



Хроматограммы по общему ионному току – ТИС (а, г), фрагментограммы терпанов (б, д) и стеранов (в, е) насыщенной фракции углеводородов битумоидов донных осадков гидротермальной активности (бухта Фролиха, Северный Байкал) до (а-в) и после (г-е) термобарического культивирования (биодобавка – биомасса планктона):

* – 1-алкены, n-C_n - нормальные алканы, αβC_n – геогопаны, ββC_n – биоигопаны

На рисунке (а-е) в максимальной концентрации отмечено соединение, основные осколочные ионы которого 191, 207, 231 (100%), 367. Концентрация этого соединения выше в пробах с биодобавкой – планктон, чем хвоя сосны. По мнению И.П. Моргуновой с соавторами [3], это структура гопенового ряда гоп-17(21)-ен, которая была обнаружена в донных осадках станции, расположенной в зоне сипинга термогенного вулкана (вблизи грязевого вулкана Кедр), и «может свидетельствовать об активном развитии сообществ метанотрофных и хемоорганотрофных микроорганизмов». Как видно из рисунка, на фрагментограммах при $m/z=217$ идентифицируются холестены, стигмастены, а также биогопаны C_{27} , C_{29} и гопен C_{30} и неогопены C_{30} .

Заключение

Для органического вещества донных осадков характерны низкие значения пиролитических параметров S_1 и S_2 (1-2,5 и 2,5-3 мгУВ/г $C_{орг}$ соответственно), величина T_{max} не превышает 422°C, что говорит о низкой степени преобразованности ОВ. В составе углеводородов насыщенных структур меньше, чем ароматических (значение отношения насыщенные УВ/ароматические УВ ≤ 1). Такой групповой состав характерен для низкопреобразованных битумоидов. В составе нормальных алканов и 1-алкенов доминируют нечетные УВ состава C_{25} , C_{27} , C_{29} (CPI = 3 ÷ 5). На хроматограммах ТИС, фрагментограммах при $m/z=217$, 191 идентифицируются холестены, стигмастены, биогопаны и гопены, неогопены, олеанен и сквален; при этом стандартного набора геогопанов, геостеранов и трицикланов на этой стадии катагенеза (протокатагенез) еще не образуется или они находятся в следовых концентрациях.

Таким образом, на основе комплекса геохимических характеристик, показано, что органическое вещество остается незрелым и после термобарического культивирования.

Работа выполнена при поддержке проекта СО РАН №0331-2018-0012 (Геохимический блок) и ФНИ № 0331-2019-0022.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лопатин Н. В., Емец Т. П. Пиролиз в нефтегазовой геологии. – М. : Наука, 1987. – 244 с.
2. Меленевский В.Н. Методические рекомендации по применению пиролитических методов моделирования в органической геохимии. – Новосибирск, 1991. – 48 с.
3. Углеводородные молекулярные маркеры в донных осадках зон фокусированной разгрузки флюидов озера Байкал / И. П. Моргунова, П. Б. Семенов, А. А. Крылов, А. В. Куршева, И. В. Литвиненко, С. А. Малышев, Х. Минами, А. Хачикубо, Т. И. Земская, О.М. Хлыстов // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2018. – Т.13. – №4. – [Электронный ресурс]. – URL:http://ngtp.ru/upload/iblock/a99/40_2018.pdf.
4. Biomarker evidence for Botrijoconcus and methane cycle in the Eocene oil shale, NE China / J. K. Volkman, Zh. Zhang, X. Xie, J. Qin, T. Borjigin // Organic Geochemistry. – 2015. – Т.78. – P. 121-134.

5. Peters K.E., Walters C.C., Moldovan J.M. The biomarker guide. – 2nd ed. New York: Cambridge University Press, 2005. – V.2. – 1155 p.

6. Transformation of Organic Matter by a Microbial Community in Sediments of Lake Baikal under Experimental Thermobaric Conditions of Protocatagenesis / O. N. Pavlova, T. I. Zemskaya, A. V. Lomakina, O. V. Shubenkova, A. Y. Manakov, V. I. Moskvina, I. V. Morozov, S. V. Bukin, O. M. Khlystov // Geomicrobiology Journal. – 2016. – Т. 33. – № 7. – С. 599-606

© *Е. А. Костырева, В. А. Каширцев, В. И. Москвина,
С. В. Букин, А. В. Хабеев, 2019*