

УДК 551.35

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ДОННЫХ ОСАДКОВ МОРЯ ЛАПТЕВЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ROCK-EVAL

Гершелис Елена Владимировна¹,
elenapanova@tpu.ru

Кашапов Роман Сергеевич¹,
kashapovrs@yandex.ru

Рубан Алексей Сергеевич¹,
ruban@tpu.ru

Оберемок Ирина Андреевна¹,
genuine.i@yandex.ru

Леонов Андрей Андреевич^{1,2},
laa91@tpu.ru

Черных Денис Вячеславович³,
denis.chernykh.vl@gmail.com

Дударев Олег Викторович³,
dudarev@poi.dvo.ru

Семилетов Игорь Петрович^{3,1},
ipsemiletov@alaska.edu

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

² Институт сильноточной электроники СО РАН,
Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 2/3.

³ Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН,
Россия, 690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью всестороннего изучения процессов, ответственных за изменения биогеохимического режима арктического региона. Увеличение темпов деградации прибрежной и подводной мерзлоты на Восточно-Сибирском шельфе приводит к вовлечению в современный биогеохимический цикл большого объема ремобилизованного органического углерода. Изучение особенностей его транспорта и преобразования в системе суша-шельф играет важную роль для оценки функционирования крайне хрупкой арктической экосистемы.

Цель: изучение геохимических характеристик органического вещества, прослеживаемых по профилю от береговой зоны к континентальному склону моря Лаптевых с применением метода Rock-Eval и оценка их взаимосвязи с литологическими свойствами вмещающих осадков.

Объектом исследования явились пробы донных осадков, взятые с поверхностного горизонта (0–2 см). Отбор проб проводился в морских арктических экспедициях 2018–2019 гг. на НИС «Академик Мстислав Келдыш».

Результаты. На основе результатов пиролитического анализа дана геохимическая характеристика органического вещества, содержащегося в донных осадках моря Лаптевых. Органическое вещество, экспортируемое с речным стоком и продуктами береговой эрозии, характеризуется относительно низким кислородным (OI) и водородным (HI) индексами в прибрежной зоне и на глубинах до нескольких десятков метров. В районе среднего шельфа существенное влияние на состав органического вещества, по всей видимости, оказывает снос осадочного вещества с Новосибирских островов, где активно действуют термоабразионные процессы (снижение значений HI и увеличение OI). Высказано предположение, что для продуктов, выносимых речным стоком, и продуктов эрозии берегов характерны различные пиролитические параметры, определяемые методом Rock-Eval (в частности, значения HI, OI и Treak).

Ключевые слова:

Пиролитиз, донные осадки, органическое вещество, углеводороды, Арктика, море Лаптевых.

Введение

Возрастающие темпы деградации прибрежной мерзлоты на Восточно-Сибирском арктическом шельфе провоцируют активное высвобождение и экспорт больших объемов наземного органического углерода (ОУ), вовлекающихся в современный биогеохимический цикл. По предварительным оценкам только в результате береговой эрозии на Восточно-Сибирский арктический шельф экспортируется порядка 44 ± 10 Мт наземного ОУ [1]. Поступающий на шельф ОУ может быть окислен до CO_2 , перенесен в глубокую часть Северного Ледовитого океана или сохранен в донных осадках вместе с автохтонным органическим материалом. Усиление роли наземного углерода в арктической экосистеме может привести не только к изменению биогеохимического и седиментационного режимов арктических морей, но так-

же и к серьезным экологическим последствиям (смещение карбонатного равновесия, асидификация вод, рост эмиссии парниковых газов) [2–4]. Достоверное установление источников ОУ и исследование механизмов его трансформации в системе суша-шельф является важной задачей для формирования объективной оценки баланса углерода в северных широтах.

В последние годы особое внимание уделялось исследованию природы органического вещества (ОВ), хранящегося в донных осадках арктических морей, на молекулярном уровне с использованием биомаркеров. В настоящей работе мы впервые применяем метод Rock-Eval для установления особенностей состава ОВ современных донных осадков на обширной акватории шельфа моря Лаптевых. Пиролитический анализ Rock-Eval – традиционный метод в нефтяной геологии, используемый для оценки нефтегенерационного

потенциала осадочных пород [5–8]. Тем не менее в настоящее время он все чаще используется и для исследований органической компоненты почв и современных осадков [9–14]. В приведенных работах показано, что с помощью пиролитического анализа незрелого органического материала можно получить данные о доле морского и терригенного ОВ и степени его диагенетической преобразованности. Пиролиз Rock-Eval может служить дополнительным инструментом, эффективно дополняющим традиционные геохимические методы исследования ОВ, основанные на изучении его элементного, молекулярного и изотопного состава.

Материалы и методы исследований

Район исследования

Восточно-Сибирский арктический шельф, самый широкий и мелководный континентальный шельф Мирового океана, при средней глубине порядка 50 м занимает $2,1 \times 10^6$ км² и охватывает море Лаптевых, Восточно-Сибирское море и российскую часть Чукотского моря. Самое мелководное море арктического шельфа, море Лаптевых, представляет собой уникальный интегратор наземного биогеохимического сигнала, поступающего вместе с продуктами интенсивной береговой эрозии и речным стоком реки Лены. Достоверно установлено, что именно дестабилизация мощного берегового ледового комплекса (Едома) является доминирующим источником наземного органического углерода на шельфе моря Лаптевых. Общий вклад продуктов интенсивной эрозии берегов в бассейн моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря оценивается в пределах $4,0\text{--}22 \pm 8$ Тг/год (с учетом дестабилизации подводной мерзлоты) [1, 15, 16].

Механизмы переноса осадочного материала зависят преимущественно от атмосферных условий: циклоническая циркуляция поверхностных вод обеспечивает прибрежный поток, движущийся с запада на восток и усиливающийся с ленским течением; в период развития антициклонического режима ось трансарктического течения смещается к материковому склону Евразии, воздушные массы переносятся на север и в этом же направлении усиливается транспорт воды и льдов [17].

По разным оценкам, скорости осадконакопления на шельфе моря Лаптевых в голоцене варьируются между 0,12 и 0,59 мм/год согласно результатам радиоуглеродного датирования морских двустворчатых моллюсков [18], тогда как по данным радиоизотопного датирования (метод свинца-210) скорости современного осадконакопления могут достигать 1,3 мм/год [1].

В настоящей работе мы предприняли попытку оценить изменчивость качественного и количественного состава ОВ с привлечением пиролитического анализа по профилю прибрежная зона – средний шельф.

Фактический материал

Данное исследование основано на изучении 16 проб осадков, отобранных во время комплексных арктических морских экспедиций на НИС «Академик Мстислав Келдыш» (2018 г., 73 рейс; 2019 год, 78 рейс;

рис. 1). Для отбора образцов кернов осадков использовался коробчатый бокс-корер. Образцы осадков сразу после отбора были перемещены в пластиковые пакеты и далее хранились в холодильнике при температуре – 20 °С. Для настоящего исследования использовались образцы, взятые с поверхности (горизонт 0–2 см; для станций 6505 и 6527 – горизонт 0–5 см).

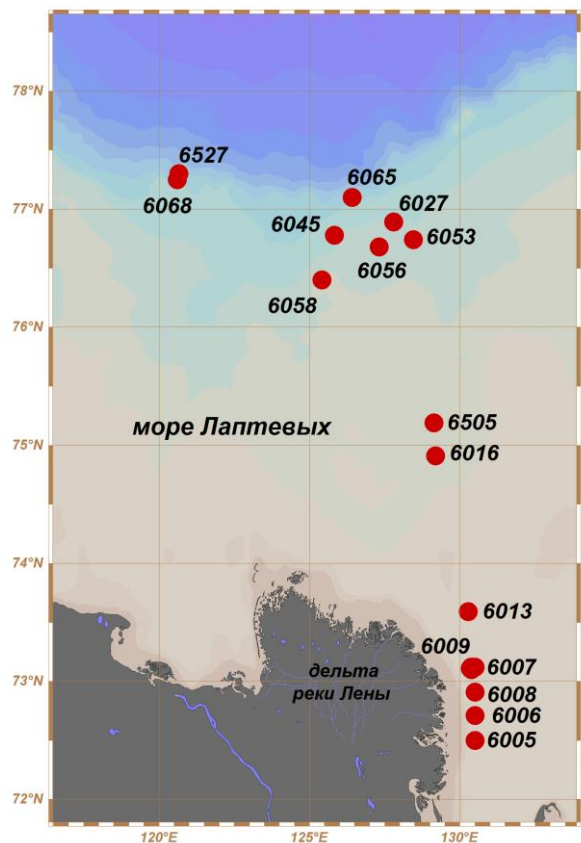


Рис. 1. Расположение станций отбора проб. Станции с индексом «60...» – рейс № 73, 2018 г.; станции с индексом «65...» – рейс № 78, 2019 г.

Fig. 1. Sampling stations. Stations indexed as «60...» were performed during the 73th cruise, 2018; «65...» – during the 78th cruise, 2019

Методы исследования

Работы выполнялись с использованием пиролитического метода Rock-Eval. Анализ проводился на приборе Rock-Eval 6 Turbo компании Vinci Technologies в Международной научно-образовательной лаборатории изучения углерода арктических морей ТПУ.

Пробы были разморожены и высушены при комнатной температуре в течение суток. Далее часть проб была отобрана для гранулометрического анализа, часть гомогенизирована в фарфоровой ступке и направлена на пиролитические исследования.

Навеска породы массой около 40 мг анализировалась в температурном цикле «Reservoir». Особенность этого цикла заключается в низкой начальной температуре пиролиза. Она составляет 180 °С, и порода выдерживается при ней 10 минут (табл. 1). В течение этого времени высвободившиеся углеводороды током инертного газа подаются в пламенно-ионизационный

детектор и таким образом формируется пик S_{1r} (мг УВ/г). Дальнейший нагрев от 180 до 650 °С позволяет получить двойной пик S_{2a} (мг УВ/г) и S_{2b} (мг УВ/г). Пики S_{1r} и S_{2a} соответствуют термическому испарению легких и тяжелых углеводородов. Пик S_{2b} соответствует крекингу геополимеров (рис. 2). Однако если анализируемая порода содержит включения углистого детрита или другого нерастворимого органического вещества, то продукты их деструкции будут накладываться на пик S_{2b} , так как их пиролиз проходит в одном температурном интервале. Температура, соответствующая максимальной скорости выделения углеводородов при формировании пика S_{2b} , обозначена как T_{peak} (°С).

Помимо печи пиролиза прибор Rock-Eval 6 Turbo оснащен печью окисления и двумя инфракрасными ячейками для регистрации выделяющихся в ходе пиролиза и окисления газов CO и CO₂. Регистрация CO

и CO₂ на стадии пиролиза в режиме реального времени позволяет получить информацию о степени окисленности органического вещества (пик S_3 , мг CO₂/г породы).

На основе определяемых значений параметров пиролиза (S_{1r} , S_{2a} и др.) происходит расчет значений пиролизуемого органического углерода (PC, мас. %).

Дополнительная стадия окисления позволяет рассчитать значения водородного (HI, мг УВ/г C_{орг}) и кислородного (OI, мг CO₂/г C_{орг}) индексов, остаточное содержание органического углерода (RC, мас. %), полное содержание органического (TOC, мас. %) и минерального углерода (MinC, мас. %) в породе.

Для сопоставимости полученных результатов с опубликованными исследованиями было решено выделить ключевые параметры в следующем виде: $S1=S_{1r}+S_{2a}$ и $S2=S_{2b}$ [10, 18, 19].

Таблица 1. Температурные условия цикла Reservoir

Table 1. Temperature mode for the «Reservoir» cycle

Стадия Stage	Начальная температура, °С Initial temperature, °С	Конечная температура, °С Final temperature, °С	Скорость нагрева, °С/мин Heating rate, °С/min	Выдержка при начальной температуре, мин Exposure at initial temperature, min	Выдержка при конечной температуре, мин Exposure at final temperature, min
Пиролиз Pyrolysis	180	650	25	10	0
Окисление Oxidation	300	850	20	1	5

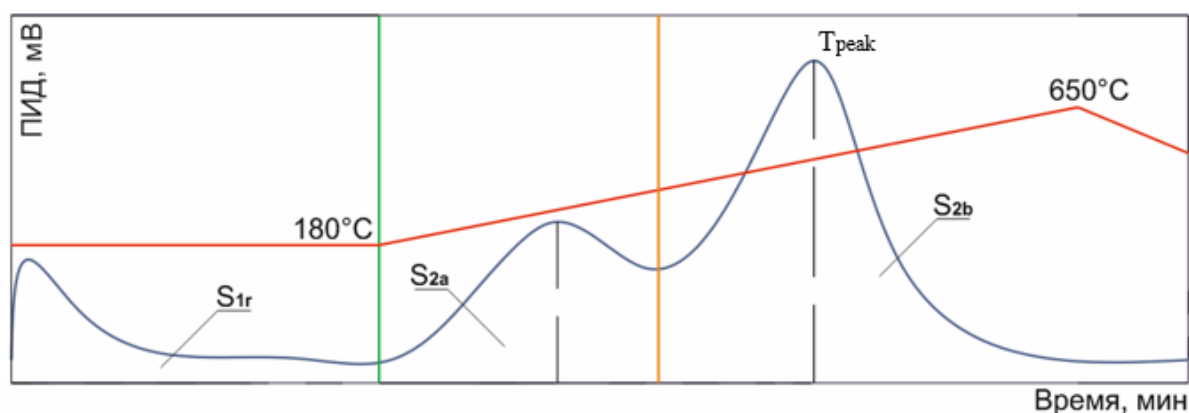


Рис. 2. График пиролиза в цикле «Reservoir»

Fig. 2. Pyrogram for the «Reservoir» cycle

Гранулометрический состав был определен с помощью лазерной дифракции с применением аппаратного комплекса SALD-7101 («Shimadzu»). При проведении анализа навеска исследуемой пробы помещалась в ванну смесителя с дистиллированной водой и диспергировалась при помощи ультразвуковой установки (40 Вт, 40 кГц). Измерения выполнялись в проточной ячейке.

Результаты и обсуждение

Содержание TOC в исследуемых образцах варьируется в пределах от 0,4 до 2,73 %, что соотносится с результатами предыдущих исследований в данном регионе [20]. Доля пиролизуемого углерода в общем

объеме TOC составляет от 20 до 30 % (табл. 1). Традиционное графическое отображение данных пиролиза Rock-Eval представлено на рис. 2. Подобная интерпретация проведена на основе классификации керогена по типу исходного ОВ на основе соотношений O/C и H/C [9], применяемого при оценке нефтегенерационного потенциала материнских пород. Значения HI лежат в пределах 100–200 HC мг/г TOC, при этом значения OI находятся в диапазоне 180–310 CO₂ мг/г TOC. Полученное распределение находится в области доминирования наземного ОВ для современных осадков. Более высокие значения как HI, так и OI приурочены к районам среднего шельфа (рис. 3).

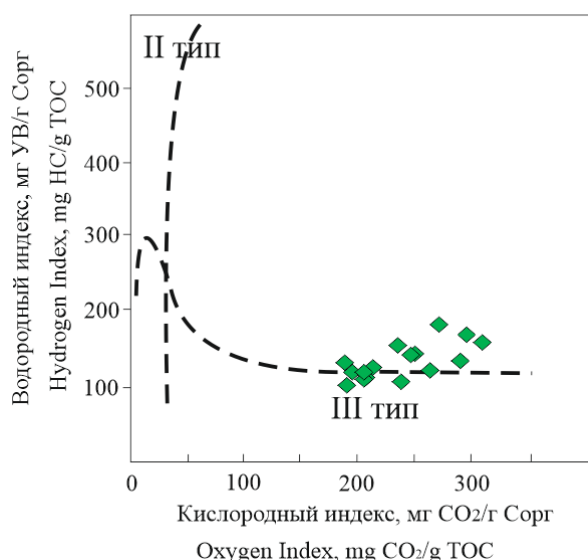


Рис. 3. Модифицированная диаграмма Ван-Кревелена для поверхностных морских осадков шельфа моря Лаптевых

Fig. 3. Modified Van Krevelen-type diagram of surface sediments across the Laptev Sea shelf

Значения T_{peak} для исследуемых образцов находятся в диапазоне 380–464 °С. При сопоставлении T_{peak} с параметрами HI и OI выделяются две группы образцов в температурных интервалах 380–401 °С ($T_{peak\ ср}=382$ °С) и 448–464 °С ($T_{peak\ ср}=454$ °С) (рис. 4). К высокотемпературному интервалу относятся образцы со средними значениями $OI_{ср}=218$ и $HI_{ср}=115$, к интервалу более низких температур относятся образцы, где $OI_{ср}=270$ и $HI_{ср}=152$.

Литологический тип осадков определялся на основе гранулометрического состава (табл. 2) с выделением песчаной (>63 мкм), алевритовой (от 2 до 63 мкм) и пелитовой (<2 мкм) фракций [21–23]. Согласно приведенной трёхкомпонентной классификации исследуемые осадки преимущественно алевритовым материалом (в большинстве образцов его доля составляет >50 %), что в целом соотносится с литологической типизацией осадков для горизонта 2–5 см тех же станций пробоотбора (публикация находится в печати). На станции 6505 отмечается доминирование пелитовой фракции (>50 %). Песчаная фракция в исследованных образцах практически отсутствует; только на станции 6005, расположенной в прибрежной зоне, ее доля составляет более 50 %.

Таблица 2. Параметры Rock-Eval для образцов поверхностных осадков, отобранных на шельфе моря Лаптевых

Table 2. Rock-Eval parameters for Laptev Sea surface sediments

Образец Sample	Долгота Longitude	Широта Latitude	Глубина, м Depth, m	T_{peak} , °С	S1, мг УВ/г (mg HC/g)	S2, мг УВ/г (mg HC/g)	S3, мгCO ₂ /г (mg CO ₂ /g)	PC (%)	RC (%)	TOC (%)	HI	OI	MinC (%)
6005	130,499	72,500	14,5	461	0,37	1,78	3,02	0,28	1,14	1,42	125	213	0,2
6006	130,499	72,707	18,5	462	0,65	2,92	5,74	0,5	2,21	2,71	108	212	0,4
6007	130,500	73,123	24,3	462	0,73	2,74	5,32	0,64	2,01	2,65	103	201	0,4
6008	130,500	72,911	22,0	462	0,71	2,61	4,82	0,48	1,79	2,27	115	212	0,3
6009	130,374	73,115	24,0	461	0,53	1,98	3,84	0,35	1,58	1,93	103	199	0,3
6013	130,276	73,593	23,5	464	0,28	1,12	1,92	0,21	0,74	0,95	118	202	0,2
6016	129,189	74,908	40,0	459	0,39	1,52	3,38	0,37	1,01	1,38	110	245	0,2
6027	127,797	76,892	64,0	386	0,17	1,01	1,98	0,17	0,47	0,64	158	309	0,2
6045	125,829	76,775	72,0	380	0,33	1,22	1,86	0,2	0,59	0,79	154	235	0,2
6053	128,453	76,739	65,0	390	0,34	1,52	3,32	0,28	0,98	1,26	121	263	0,2
6056	127,317	76,679	62,0	380	0,19	1	1,75	0,16	0,54	0,7	143	250	0,2
6058	125,419	76,396	52,0	369	0,11	0,87	1,3	0,13	0,35	0,48	181	271	0,1
6065	126,424	77,103	251,0	380	0,11	0,67	1,18	0,11	0,29	0,4	168	295	0,1
6068	120,614	77,246	185	401	0,19	0,92	2	0,16	0,53	0,69	133	290	0,2
6505	129,141	75,186	40,0	451	0,61	1,49	2,41	0,36	0,91	1,27	117	190	0,2
6527	120,655	77,301	375	389	0,58	1,57	2,56	0,34	0,79	1,13	139	227	0,2

Расшифровка параметров T_{peak} , S1, S2, S3, PC, RC, TOC, HI, OI, MinC приведена в тексте (раздел «Материалы и методы исследований»).

Parameters T_{peak} , S1, S2, S3, PC, RC, TOC, HI, OI, MinC are explained in the text (Section «Materials and methods»).

Параметры, регистрируемые методом Rock-Eval, отражают генетические особенности органического вещества биопродуктов (морского или терригенного происхождения), а также процессы его преобразования на стадии диа- и катагенеза. В случае донных отложений наиболее информативными параметрами являются S1, S2, S3, RC и T_{peak} . Относительно высокие значения S1 и S2 характерны для морской пер-

вичной продукции, тогда как в наземном органическом материале отмечается повышение параметра S3 и доли остаточного углерода (RC). Различия обусловлены составом морского органического вещества – низкой концентрацией или отсутствием лигнина, кислородсодержащего полимера наземного происхождения, и более высоким содержанием липидов по сравнению с терригенной продукцией. В процессе пере-

работки и окисления (деградации) ОВ происходит увеличение доли кислородсодержащих соединений и, соответственно, уменьшение содержания водорода, что и отражается в значениях HI и OI для ОВ различного происхождения и степени преобразованности

[21]. Таким образом, свежесинтезированное ОВ современных осадков характеризуется высокими значениями параметра HI/OI (>2); тогда как для ОВ, претерпевшего цикл диагенетических преобразований, значения HI/OI снижаются.

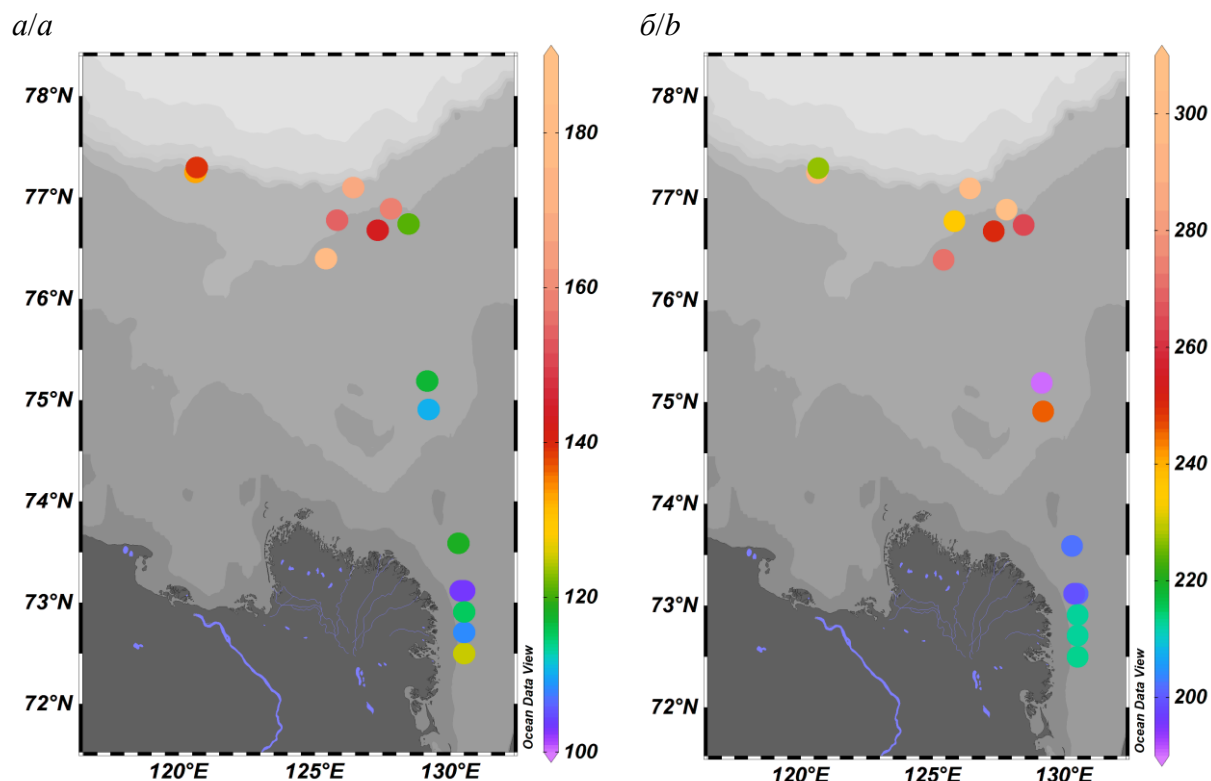


Рис. 4. Значения HI, мг УВ/г Сорг (а) и OI, мг CO₂/г Сорг (б) для поверхностных морских осадков шельфа моря Лаптевых

Fig. 4. HI (mg HC/g TOC) (a) and OI (mg CO₂/g TOC) (b) values of surface sediments across the Laptev Sea shelf

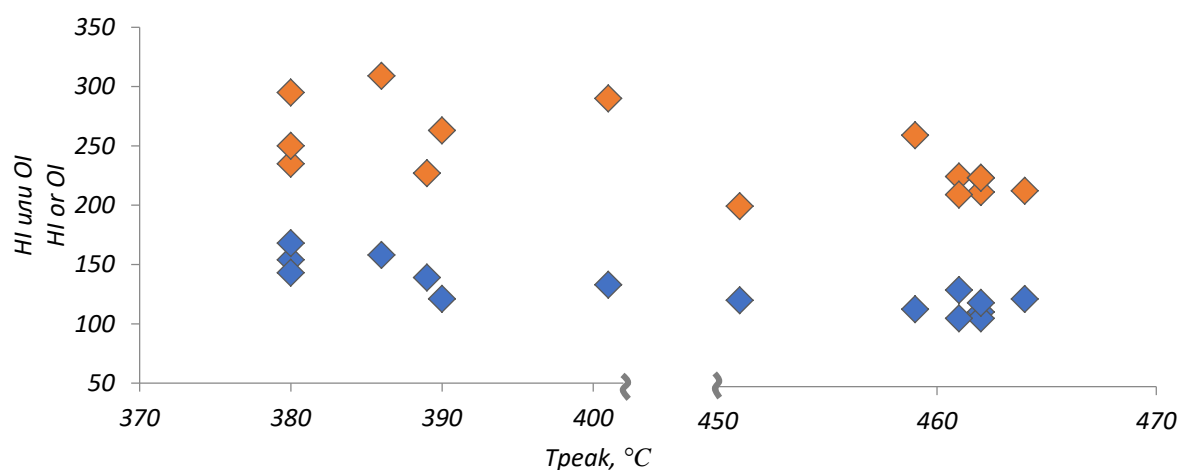


Рис. 5. Взаимосвязь кислородного и водородного индексов (оранжевые и синие ромбы, соответственно) и параметра Tpeak, °C

Fig. 5. Correlation of HI (blue symbols) and OI (orange symbols) and Tpeak, °C

Так, низкие значения НИ, не превышающие 200 УВ мг/г Сорг, вкпе с соотношением НИ/ОИ<1, указывают на доминирующий вклад наземного ОВ и/или значительную степень диагенетической преобразованности вещества для всех исследованных образцов, охватывающих профиль «прибрежная зона – континентальный склон» [24, 25].

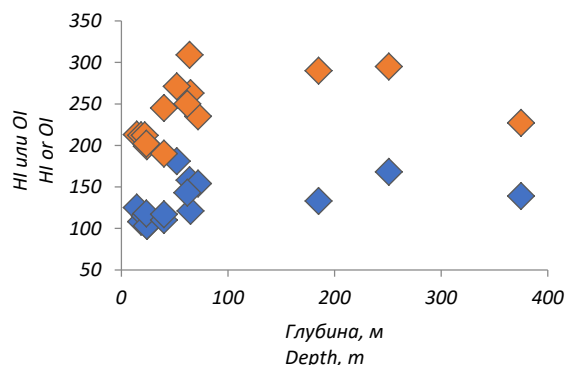


Рис. 6. Взаимосвязь кислородного и водородного индексов (оранжевые и синие ромбы, соответственно) и глубины отбора проб

Fig. 6. Correlation of HI (blue symbols) and OI (orange symbols) and sampling stations depths

По мере удаления от берега в осадках наблюдается ожидаемое уменьшение содержания органического углерода, что отмечалось многочисленными исследователями ранее [1, 2, 18, 21, 26 и др.]. Несмотря на слабую корреляцию между параметрами НИ, ОИ и глубиной станции отбора ($R^2 < 0,2$) (рис. 6), образцы можно условно разделить на две группы: станции 6005–6016 и 6505 на внутреннем шельфе, где $НИ < 130$, и станции 6027–6527 в области внешнего шельфа, где $НИ > 130$ (за исключением станции 6053). Значение $НИ = 130$ мг НС/г ТОС в данном случае может служить порогом перехода от доминирующего вклада наземного ОВ к влиянию первичной продукции. Подобным образом были определены пороговые значения НИ для незрелого ОВ осадков шельфа Карского моря и центральной части Северного Ледовитого океана, а также в осадках Гудзонова залива [17, 21, 27]. В указанных работах пороговое значение НИ составило 100 мг УВ мг/г Сорг. Более низкое значение НИ может быть связано со статистическим фактором: в указанных работах объектами исследований были керны четвертичных отложений, охватывающие глубину до нескольких десятков метров, и объем фактического материала составлял сотни образцов. Наша работа на текущем этапе ограничилась поверхностным горизонтом, но, несомненно, данный подход в дальнейшем будет расширен для большего объема образцов и охвата нижележащих горизонтов.

Предположительно, более высокое пороговое значение НИ может быть обусловлено особенностями состава ОВ, характерными для биогеохимического режима моря Лаптевых. Необходимо учитывать, что вклад ремобилизованного («древнего») ОВ, экспортируемого с продуктами береговой эрозии, и вклад

осадочного вещества, транспортируемого с речным стоком, где большую часть составляет современный органический материал, имеет различные геохимические параметры. По оценкам, приведенным в работе [28], около 60 % ОВ донных осадков в заливе Буор-Хая составляет ремобилизованное ОВ ледового комплекса. В предыдущих исследованиях уже было высказано предположение, что в отложениях ледового комплекса могла быть законсервирована свежесинтезированная биомасса, формировавшаяся в короткие вегетативные сезоны [29].

Таблица 3. Гранулометрический состав донных осадков восточной части моря Лаптевых

Table 3. Grain-size characteristics of bottom sediments across the eastern part of the Laptev Sea

№ станции Sampling station	Глубина, м Depth, m	Песок Sand (>63)	Алеврит Silt (2–63)	Пелит Clay (<2)
		мкм/μm		
6005	14,5	51,8	39,1	9,1
6006	18,5	0,1	69,3	30,6
6007	24,3	0,0	79,3	20,7
6008	22	0,0	73,2	26,8
6009	24	0,0	71,5	28,5
6013	23,5	0,0	76,9	23,1
6016	72	0,0	79,3	20,7
6027	64	0,0	84,0	16,0
6045	72	1,2	86,7	12,1
6053	65	0,4	83,6	16,0
6056	62	0,2	71	28,8
6058	52	7,7	80	12,3
6065	251	2,4	82,1	15,5
6068	185	0,0	84,8	15,2
6505	40	5,9	32,1	62,0
6527	375	0,0	73,1	26,9

Значения ОИ варьируются в более широких пределах. Параметр может отражать как экспорт уже окисленного ОВ с речным стоком и продуктами береговой эрозии, так и последующую деградацию аллохтонного и автохтонного ОВ в водной толще и по мере захоронения в осадках, поэтому важной задачей представляется разделение этих двух процессов.

Интерпретация значений Треак основана на термической стабильности различных органических соединений, присутствующих в осадочном веществе. Так, низкие температуры, как правило, характерны для свежесинтезированного ОВ, в том числе биомолекул, таких как целлюлоза и лигнин [9]; углеводородов морского ОВ [24]; низкие значения Треак также фиксируются при высоком содержании дезоксиугаров, образующихся в процессе активного микробного окисления во взвешенном ОВ [30]. Отметим, что для станций 6505 и 6016, находящихся в зоне сноса осадочного материала с близлежащих Новосибирских островов, ремобилизованного в результате береговой эрозии, характерны высокие значения Треак и повышение значений ОИ. При этом для станций, расположенных на внешнем шельфе, средняя величина Треак снижается, а диапазон значений ОИ остаётся прежним. Картина в прибрежной зоне отличается: здесь при сохранении высоких значениях Треак кислородный индекс в среднем на несколько

десятков ниже, чем для районов среднего шельфа. Предварительно можно сделать предположение, что снос эрозионного материала прослеживается повышенным индексом ОI и более высоким значением Треак, однако эта гипотеза требует подтверждения на большем объеме фактического материала.

Положительная корреляция между долей пелитовой фракции и содержанием кислородсодержащих структур ОВ (S3) дает основание предположить, что повторяющееся ресуспендирование осадка (главным образом, дисперсной фракции) регулярно подвергает окислению ассоциированное с матрицей зерен ОВ. В таком случае роль минеральной матрицы как фактора, препятствующего деградации ОВ в процессе переноса, может быть снижена, что было ранее отмечено и для осадков Гудзонова залива [27].

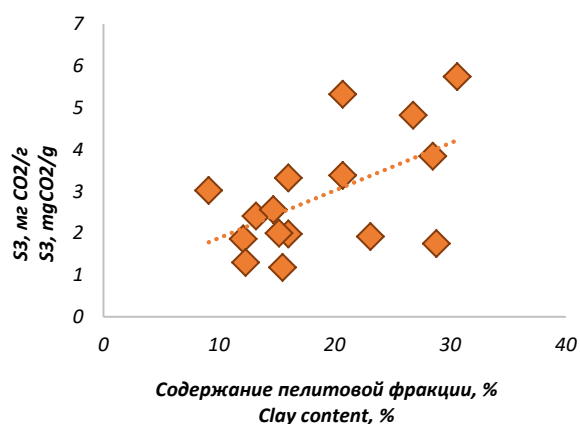


Рис. 7. Взаимосвязь параметра S3 (mgCO_2/g) и доли пелитовой фракции в осадках

Fig. 7. Correlation of S3 (mgCO_2/g) and the fraction of clay particles in surface sediments

Заключение

В рамках данной работы показано, что содержание органического углерода (Total organic carbon, TOC) в

исследуемых образцах варьируется в пределах от 0,40 до 2,73 %, при этом доля пиролизуемого углерода в общем объеме ТОС составляет от 20 до 30 %. В целом определяющий вклад в состав органического вещества вносят наземные источники осадочного материала: речной сток и береговая эрозия. В работе предпринята попытка разделить пиролитические подпериоды этих двух источников. Предварительные результаты указывают на возможность такого разделения на основе значений водородного (HI) и кислородного индексов (OI) и температуры Треак.

Для осадков также определено пороговое значение водородного индекса ($\text{HI}=130 \text{ mg УВ/г Сорг}$), которое можно отнести к переходному значению преобладания морского или наземного источников в составе ОВ для данного района работ.

Зависимость содержания кислородсодержащих структур (S3) и доли пелитовой фракции дает основание предположить, что повторяющееся ресуспендирование осадка регулярно подвергает окислению ассоциированное с матрицей зерен ОВ. Таким образом, тезис о ведущей роли минеральной матрицы в обеспечении сохранности ОВ при латеральном переносе в системе суша–шельф моря Лаптевых требует дополнительных исследований.

Работа (постановка цели и задач, пробоподготовка, проведение пиролитического анализа, интерпретация результатов) выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-77-00067). Гранулометрический анализ образцов был выполнен при поддержке гранта РФФИ №20-05-00545. Отбор проб в 2018-2019 гг. проводился при частичной поддержке гранта РФФ №18-77-10004. Авторы выражают глубокую благодарность профессору Ивану Васильевичу Гончарову за постановку геохимических методов работы с современными осадками в Международной научно-образовательной лаборатории арктических морей Томского политехнического университета, а также ценные замечания и рекомендации при подготовке данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Activation of old carbon by erosion of coastal and subsea permafrost in Arctic Siberia / J.E. Vonk, L. Sánchez-García, B.E. van Dongen, V. Alling, D. Kosmach, A. Charkin, I.P. Semiletov, O.V. Dudarev, N.E. Shakhova, P. Roos, T.I. Eglinton, A. Andersson, Ö. Gustafsson // Nature. – 2017. – V. 489. – P. 137–140.
2. Acidification of East Siberian Arctic Shelf waters through addition of freshwater and terrestrial carbon / I. Semiletov, I. Pipko, Ö. Gustafsson, L.G. Anderson, V. Sergienko, S. Pugach, O. Dudarev, A. Charkin, A. Gukov, L. Bröder, A. Andersson, E. Spivak, N. Shakhova // Nature Geoscience. – 2016. – V. 9. – P. 361–365.
3. Deglacial mobilization of pre-aged terrestrial carbon from degrading permafrost / M. Winterfeld, G. Mollenhauer, W. Dummann, P. Kohler, L. Lembke-Jene, V.D. Meyer, J. Hefter, C. McIntyre, L. Wacker, U. Kokfelt, R. Tiedemann // Nature Communications. – 2018. – V. 9. – P. 3666.
4. Rapid CO₂ release from eroding permafrost in seawater / G. Tanski, D. Wagner, C. Knoblauch, M. Fritz, T. Sachs, H. Lantuit // Geophysical Research Letters. – 2019. – V. 46. – № 20. – P. 11244–11252.
5. Insights from Rock-Eval analysis on the influence of sample weight on hydrocarbon generation from Lower Permian organic matter rich rocks, West Bokaro basin, India / B. Hazra, C.Ö. Karacan, D.M. Tiwari, P.K. Singh, A.K. Singh // Marine and Petroleum Geology. – 2019. – V. 106. – P. 160–170.
6. Correlation of zooclast reflectance with Rock-Eval Tmax values within Upper Ordovician Cape Phillips Formation, a potential petroleum source rock from the Canadian Arctic Islands / D.P. Synnott, K. Dewing, O.H. Ardakani, M. Obermajer // Fuel. – 2018. – V. 2271. – P. 165–176.
7. Correlating Rock-Eval™ Tmax with bitumen reflectance from organic petrology in the Bakken Formation / A. Abarghani, M. Ostadhassan, T. Gentzis, H. Carvajal-Ortiz, S. Ocubalidet, B. Bubach, M. Mann, X. Hou // International Journal of Coal Geology. – 2019. – V. 205. – P. 87–104.
8. Evaluating the total oil yield using a single routine Rock-Eval experiment on as-received shales / J. Li, M. Wang, Z. Chen, S. Lu, C. Jiang, G. Chen, S. Tian // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2019. – V. 144. – P. 104707.
9. Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitation / J.R. Disnar, B. Guillet, D. Keravis, C. Di Giovanni, D. Sebag // Organic Geochemistry. – 2003. – V. 34. – P. 327–343.
10. Monitoring organic matter dynamics in soil profiles by 'Rock Eval pyrolysis': bulk characterization and quantification of degradation / D. Sebag, J.R. Disnar, B. Guillet, C. Di Giovanni, E.P. Verrecchia, A. Durand // European Journal of Soil Science. – 2006. – V. 57. – P. 344–355.
11. Диагенетическая трансформация органического вещества голоценовых осадков Черного моря по данным пиролиза /

- В.Н. Меленевский, С.В. Сарав, Е.А. Костырева, В.А. Каширцев // Геология и геофизика. – 2017. – Т. 58. – № 2. – С. 273–289.
12. Меленевский В.Н., Леонова Г.А., Конышев А.С. Результаты исследования органического вещества современных осадков озера Белое (Западная Сибирь) по данным пиролитических методов // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52. – № 6. – С. 751–762.
13. Liebezeit G., Wiesner M.G. Pyrolysis of recent marine sediments // I. Biopolymers. Advances in Organic Geochemistry. – 1990. – V. 16. – P. 1179–1185.
14. Marchand C., Lallier-Vergus E., Baltzer F. The composition of sedimentary organic matter in relation to the dynamic features of a mangrove-fringed coast in French Guiana // Estuarine, Coastal and Shelf Science. – 2003. – V. 56. – P. 119–130.
15. Семилетов И.П. Разрушение мерзлых пород побережья как важный фактор в биогеохимии шельфовых вод Арктики // Доклады Академии наук. – 1999. – Т. 368. – № 5. – С. 679–682.
16. Coastal erosion vs riverine sediment discharge in the Arctic Shelf seas / V. Rachold, M.N. Grigoriev, F.E. Are, S.C. Solomon, E. Reimnitz, H. Kassens, M. Antonow // International Journal of Earth Sciences. – 2000. – V. 89. – P. 450–459.
17. Proshutinsky A.Y., Johnson M.A. Two circulation regimes of the wind-driven Arctic Ocean // Journal Geophysical Research. – 1997. – V. 102. – P. 12493–12514.
18. Stein R., Fahl K. The Laptev Sea: distribution, sources, variability and burial of organic carbon // The Organic Carbon Cycle in the Arctic Ocean / Ed. by R. Stein, R.W. Macdonald. – Berlin: Springer-Verlag, 2004. – P. 213–236.
19. Carrie J., Sanei H., Stern G. Standardisation of Rock-Eval pyrolysis for the analysis of recent sediments and soils // Organic Geochemistry. – 2013. – V. 46. – P. 38–53.
20. Rock-Eval 6 technology: performances and developments / F. Behar, B. Beaumont, B. De, H.L. Pentead // Oil & Gas Science and Technology. Revue IFP. – 2001. – V. 56. – P. 111–134.
21. Литологические особенности донных осадков и их влияние на распределение органического материала на территории Восточно-Сибирского шельфа / Е. Панова, А.Рубан., О. Дударев, Т. Тези, Л. Брёдер, О. Густафссон, А. Гринько, Н. Шахова, И. Гончаров, А. Мазуров, И. Семилетов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328. – № 8. – С. 94–105.
22. Лихт Ф.П., Астахов А.С., Боцул А.И. Структура осадков и фации Японского моря. – Владивосток: Изд-во ДВНЦ АН СССР, 1983. – 283 с.
23. Shepard F.P. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios // Journal of Sedimentary Petrology. – 1954. – V. 24 (3). – P. 151–158.
24. Organic carbon sources and transformations in mangrove sediments: a Rock-Eval pyrolysis approach / C. Marchand, E. Lallier-Vergès, J.-R. Disnar, D. Kéravis // Organic Geochemistry. – 2008. – V. 39. – С. 408–421.
25. Stein R., Boucsein B., Meyer H. Anoxia and high primary production in the Paleogene central Arctic Ocean: first detailed records from Lomonosov Ridge // Geophysical Research Letters. – 2006. – V. 33. – L18606.
26. Fate of terrigenous organic matter across the Laptev Sea from the mouth of the Lena River to the deep sea of the Arctic interior / L. Bröder, T. Tesi, J. A. Salvadó, I. Semiletov, O. Dudarev, Ö. Gustafsson // Biogeosciences. – 2016. – V. 13. – P. 5003–5019.
27. Characterization of sedimentary organic matter in recent marine sediments from Hudson Bay, Canada, by Rock-Eval pyrolysis / A.A. Hare, Z.Z.A. Kuzyk, R.W. Macdonald, H. Sanei, D. Barber, G.A. Stern, F. Wang // Organic Geochemistry. – 2014. – V. 68. – P. 52–60.
28. Carbon isotopes and lipid biomarker investigation of sources, transport and degradation of terrestrial organic matter in the Buor-Khaya Bay, SE Laptev Sea / E.S. Karlsson, A. Charkin, O. Dudarev, I. Semiletov, J.E. Vonk, L. Sánchez-García, A. Andersson, Ö. Gustafsson // Biogeosciences. – 2011. – V. 8. – P. 1865–1879.
29. Widespread release of old carbon across the Siberian Arctic echoed by its large rivers / Ö. Gustafsson, B.E. van Dongen, J.E. Vonk, O. Dudarev, I. Semiletov // Biogeosciences. – 2011. – V. 8. – P. 1737–1743.
30. Meyers P.A., Ishiwatari R. Lacustrine organic geochemistry – an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments // Organic Geochemistry. – 1993. – V. 20. – P. 867–900.

Поступила 03.06.2020 г.

Информация об авторах

Гершелис Е.В., кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Кашинов Р.С., инженер Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Рубан А.С., кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Оберемок И.А., магистрант отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Леонов А.А., инженер отделения материаловедения Инженерной школы новых производственных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета; младший научный сотрудник лаборатории пучково-плазменной инженерии поверхности Института сильноточной электроники СО РАН.

Черных Д.В., кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории акустической океанографии, Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН.

Дударев О.В., доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник лаборатории арктических исследований Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН.

Семилетов И.П., член-корреспондент РАН, доктор географических наук, заведующий лабораторией арктических исследований Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН; профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 551.35

IDENTIFYING SOURCES OF ORGANIC CARBON IN SURFACE SEDIMENTS OF LAPTEV SEA SHELF USING A ROCK-EVAL APPROACH

Elena V. Gershelis¹,
elenapanova@tpu.ru

Roman S. Kashapov¹,
kashapovrs@yandex.ru

Alexey S. Ruban¹,
ruban@tpu.ru

Irina A. Oberemok¹,
genuine.i@yandex.ru

Andrey A. Leonov^{1,2},
laa91@tpu.ru

Denis V. Chernykh³,
denis.chernykh.vl@gmail.com

Oleg V. Dudarev³,
dudarev@poi.dvo.ru

Igor P. Semiletov^{3,1},
ipsemiletov@alaska.edu

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

² Institute of High Current Electronics SB RAS,
4, Academichesky avenue, Tomsk, 634055, Russia.

³ Pacific Oceanological Institute, Russian Academy of Sciences,
43, Baltiyskaya street, Vladivostok, 690041, Russia.

An increasing rate of degradation of coastal and subsea permafrost leads to remobilization of huge amounts of organic carbon. To know how this remobilized carbon behaves while being transported through the land-shelf system is crucially important for understanding an extremely fragile Arctic ecosystem.

This study is aimed at tracing the geochemical signals of organic matter along the profile from the coastal zone to the continental slope of the Laptev Sea, using the Rock-Eval approach. We investigated surface sediment samples obtained during the Arctic marine expeditions of 2018–2019 on the R/V «Akademik Mstislav Keldysh».

The most active oxidation of organic matter, exported with river runoff and products of coastal erosion, occurs in the coastal zone at a depth of several tens of meters. A significant effect on the organic matter composition is exerted by the sediment export from Novosibirsk Islands eroding coastlines. We assume that various products carried by river runoff and coastal erosion are characterized by various signatures detected by the Rock-Eval method (e.g., the OI and Tpeak values). It is also shown that the mineral matrix does not seem to provide a first-order control on preventing organic matter degradation during transport from the coastal zone to deep-sea basins.

Key words:

Pyrolysis, bottom sediments, organic matter, hydrocarbons, Arctic, Laptev Sea.

The research (goal setting, sample preparation, pyrolytic analysis, interpretation of results) was financially supported by the RSF (grant no. 19–77–00067). Grain size analysis was supported by the RFBR grant no. 20-05-00545. Sampling during Arctic expeditions in 2018–2019 was partially supported by the RSF (grant no. 18–77–10004). The authors express deep appreciation to professor Ivan V. Goncharov for development of geochemical methods at the International laboratory of Arctic seas at Tomsk Polytechnic University as well as for his valuable comments and recommendations on this paper.

REFERENCES

1. Vonk J.E., Sánchez-García L., Van Dongen B.E., Alling V., Kosmach D., Charkin A., Semiletov I.P., Dudarev O.V., Shakhova N., Roos P., Eglinton T.I., Andersson A., Gustafsson Ö. Activation of old carbon by erosion of coastal and subsea permafrost in Arctic Siberia. *Nature*, 2012, vol. 489, pp. 137–140.
2. Semiletov I., Pipko I., Gustafsson Ö., Anderson L.G., Sergienko V., Pugach S., Dudarev O., Charkin A., Gukov A., Bröder L., Andersson A., Spivak E., Shakhova N. Acidification of East Siberian Arctic Shelf waters through addition of freshwater and terrestrial carbon. *Nature Geoscience*, 2016, vol. 9, pp. 361–365.
3. Winterfeld, M., Mollenhauer, G., Dummman, W., Kohler P., Lembke-Jene L., Meyer V. D., Hefter J., McIntyre C., Wacker L., Kokfelt U., Tiedemann R. Deglacial mobilization of pre-aged terrestrial carbon from degrading permafrost. *Nature Communications*, 2018, vol. 9, 3666.
4. Tanski G., Wagner D., Knoblauch C., Fritz M., Sachs T., Lantuit H. Rapid CO₂ release from eroding permafrost in seawater. *Geophysical Research Letters*, 2019, vol. 46, no. 20, pp. 11244–11252.
5. Hazra B., Karacan C.Ö., Tiwari D.M., Singh P.K., Singh A.K. Insights from Rock-Eval analysis on the influence of sample weight on hydrocarbon generation from Lower Permian organic matter rich rocks, West Bokaro basin, India. *Marine and Petroleum Geology*, 2019, vol. 106, pp. 160–170.
6. Synnott D.P., Dewing K., Ardakani O.H., Obermajer M. Correlation of zooclast reflectance with Rock-Eval Tmax values within Upper Ordovician Cape Phillips Formation, a potential petroleum source rock from the Canadian Arctic Islands. *Fuel*, 2018, vol. 2271, pp. 165–176.
7. Abarghani A., Ostadhassan M., Gentzis T., Carvajal-Ortiz H., Ocubalidet S., Bubach B., Mann M., Hou X. Correlating Rock-Eval™ Tmax with bitumen reflectance from organic petrology in the Bakken Formation. *International Journal of Coal Geology*, 2019, vol. 205, pp. 87–104.
8. Li J., Wang M., Chen Z., Lu S., Jiang C., Chen G., Tian S. Evaluating the total oil yield using a single routine Rock-Eval experiment on as-received shales. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2019, vol. 144, 104707.
9. Disnar J.-R., Guillet B., Keravis D., Di Giovanni C., Sebag D. Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitation. *Organic Geochemistry*, 2003, vol. 34, pp. 327–343.

10. Sebag D., Disnar J.-R., Guillet B., Di Giovanni C., Verrecchia E.P., Durand A. Monitoring organic matter dynamics in soil profiles by 'Rock-Eval pyrolysis': bulk characterization and quantification of degradation. *European Journal of Soil Science*, 2006, vol. 57, pp. 344–355.
11. Melenevskii V.N., Saraev S.V., Kostyreva E.A., Kashirtsev V.A. Diagenetic transformation of organic matter of the Holocene Black sea sediments according to pyrolysis data. *Geology and Geophysics*, 2017, vol. 58, no. 2, pp. 273–289. In Rus.
12. Melenevskii V.N., Leonova G.A., Konyshov A.S. The organic matter of the recent sediments of lake Beloe. *Geology and Geophysics*, 2011, vol. 52, no. 6, pp. 751–762. In Rus.
13. Liebezeit G., Wiesner M.G. Pyrolysis of recent marine sediments. *I. Biopolymers. Advances in Organic Geochemistry*, 1990, vol. 16, pp. 1179–1185.
14. Marchand C., Lallier-Vergès E., Baltzer F. The composition of sedimentary organic matter in relation to the dynamic features of a mangrove-fringed coast in French Guiana. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2003, vol. 56, p. 119–130.
15. Semiletov I.P. Destruction of the coastal permafrost ground as an important factor in biogeochemistry of the Arctic Shelf waters. *Doklady Russian Academy Sciences*, 1999, vol. 368, pp. 679–682. In Rus.
16. Rachold V., Grigoriev M.N., Are F.E., Solomon S., Reimnitz E., Kassens H., M. Antonow. Coastal erosion vs riverine sediment discharge in the Arctic Shelf seas. *International Journal of Earth Sciences*, 2000, vol. 89, pp. 450–459.
17. Proshutinsky A.Y., Johnson M.A. Two circulation regimes of the wind-driven Arctic Ocean. *Journal Geophysical Research*, 1997, vol. 102, pp. 12493–12514.
18. Stein R., Fahl K. The Laptev Sea: distribution, sources, variability and burial of organic carbon. *The Organic Carbon Cycle in the Arctic Ocean*. Eds. R. Stein, R.W. Macdonald. Berlin, Springer-Verlag, 2004, pp. 213–236.
19. Carrie J., Sanei H., Stern G. Standardisation of Rock-Eval pyrolysis for the analysis of recent sediments and soils. *Organic Geochemistry*, 2013, vol. 46, pp. 38–53.
20. Behar F., Beaumont B., De B., Penteadó H.L. Rock-Eval 6 technology: performances and developments. *Oil & Gas Science and Technology, Revue IFP*, 2001, vol. 56, pp. 111–134.
21. Panova E., Ruban A., Dudarev O., Tesi T., Bröder L., Gustafsson O., Grinko A., Shakhova N., Goncharov I., Mazurov A., Semiletov I. Lithological features of surface sediment and their influence on organic matter distribution across the East-Siberian arctic shelf. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2017, vol. 328, no. 8, pp. 94–105. In Rus.
22. Likht F.R. *Struktura osadkov i fatsii Yaponskogo moray* [Sediment structure and facies of Japan Sea]. Vladivostok, Far East Research Center Publ., 1983. 283 p.
23. Shepard F.P. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1954, vol. 24, no. 3, pp. 151–158.
24. Marchand C., Lallier-Vergès E., Disnar J.-R., Kérais D. Organic carbon sources and transformations in mangrove sediments: a Rock-Eval pyrolysis approach. *Organic Geochemistry*, 2008, vol. 39, pp. 408–421.
25. Stein R., Boucsein B., Meyer H. Anoxia and high primary production in the Paleogene central Arctic Ocean: first detailed records from Lomonosov Ridge. *Geophysical Research Letters*, 2006, vol. 33, L18606.
26. Bröder L., Tesi T., Salvadó J.A., Semiletov I.P., Dudarev O.V., Gustafsson Ö. Fate of terrigenous organic matter across the Laptev Sea from the mouth of the Lena River to the deep sea of the Arctic interior. *Biogeosciences*, 2016, vol. 13, pp. 5003–5019.
27. Hare A.A., Kuzyk Z.Z.A., Macdonald R.W., Sanei H., Barber D., Stern G.A., Wang F. Characterization of sedimentary organic matter in recent marine sediments from Hudson Bay, Canada, by Rock-Eval pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 2014, vol. 68, pp. 52–60.
28. Karlsson E.S., Charkin A., Dudarev O., Semiletov I., Vonk J.E., Sánchez-García L., Andersson A., Gustafsson Ö. Carbon isotopes and lipid biomarker investigation of sources, transport and degradation of terrestrial organic matter in the Buor-Khaya Bay, SE Laptev Sea. *Biogeosciences*, 2011, vol. 8, pp. 1865–1879.
29. Gustafsson O., Van Dongen B.E., Vonk J.E., Dudarev O.V., Semiletov I.P. Widespread release of old carbon across the Siberian Arctic echoed by its large rivers. *Biogeosciences*, 2011, vol. 8, pp. 1737–1743.
30. Meyers P.A., Ishiwatari R. Lacustrine organic geochemistry – an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry*, 1993, vol. 20, pp. 867–900.

Received: 3 June 2020.

Information about the authors

Elena V. Gershelis, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Roman S. Kashapov, engineer, National Research Tomsk Polytechnic University.

Alexey S. Ruban, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Irina A. Oberemok, master-student, National Research Tomsk Polytechnic University.

Andrey A. Leonov, engineer, National Research Tomsk Polytechnic University; junior researcher, Institute of High Current Electronics SB RAS.

Denis V. Chernykh, Cand. Sc., senior researcher, Pacific Oceanological Institute, Russian Academy of Sciences.

Oleg V. Dudarev, Dr. Sc., leading researcher, Pacific Oceanological Institute, Russian Academy of Sciences.

Igor P. Semiletov, corresponding member of the RAS, Dr. Sc., head of the laboratory, Pacific Oceanological Institute, Russian Academy of Sciences; professor, National Research Tomsk Polytechnic University.