

DOI: https://doi.org/10.17353/2070-5379/40_2018

УДК [547.912:551.3.051:551.311.8](571.53)

Моргунова И.П., Семенов П.Б.ФГБУ «ВНИИОкеангеология им. И.С. Грамберга», Санкт-Петербург, Россия, inik@list.ru**Крылов А.А.**

ФГБУ «ВНИИОкеангеология им. И.С. Грамберга»; Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт Наук о Земле, Санкт-Петербург, Россия

Куршева А.В.

ФГБУ «ВНИИОкеангеология им. И.С. Грамберга», Санкт-Петербург, Россия

Литвиненко И.В.

ФГБУ «ВНИИОкеангеология им. И.С. Грамберга»; Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт Наук о Земле, Санкт-Петербург, Россия

Мальшев С.А.

ФГБУ «ВНИИОкеангеология им. И.С. Грамберга», Санкт-Петербург, Россия

Минами Х., Хачикубо А.

Технологический Институт Китами, Китами, Япония

Земская Т.И., Хлыстов О.М.

ФГБУН Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук (ЛИН СО РАН), Иркутск, Россия

УГЛЕВОДОРОДНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАРКЕРЫ В ДОННЫХ ОСАДКАХ ЗОН ФОКУСИРОВАННОЙ РАЗГРУЗКИ ФЛЮИДОВ ОЗЕРА БАЙКАЛ

Проведено детальное исследование рассеянного органического вещества осадочных отложений озера Байкал, включающее анализ широкого спектра углеводородных молекулярных маркеров – n-алканов, изопреноидов, терпанов и полициклических ароматических углеводородов. Показано, что распределение гомологов n-алканов и их соотношений в осадочных отложениях поднятия Посольская банка – 2, в которых обнаружена грязевулканическая брекчия, газовые гидраты (станции донного опробования St1GT3, St1GT8) и аутигенные карбонаты (St1GT3), указывает на наличие древнего органического вещества в поверхностных горизонтах опробования и может быть связано, как с миграционными процессами, так и с эрозией и переотложением осадков периода последнего ледникового максимума. Молекулярный состав рассеянного органического вещества осадков станции донного опробования полигона Остров (St3GC4) отвечает нормальным условиям осадконакопления, не осложненным миграционными процессами. В донных осадках станции St18GC6, расположенной в зоне сипинга термогенного метана (вблизи грязевого вулкана Кедр), выявлено преобладание гомологов n-алканов строения C₁₂-C₂₁ с четным максимум C₁₆, что при повышенном содержании гопановых структур низкой степени термальной зрелости (гоп-17(21)-енов, гоп-13(18)-енов) может свидетельствовать об активном развитии сообществ метанотрофных и хемоорганотрофных микроорганизмов.

Ключевые слова: донные осадки, рассеянное органическое вещество, углеводородные молекулярные маркеры, газовые гидраты, метан, фокусированная разгрузка флюидов, грязевой вулкан, озеро Байкал.

Введение

Одним из ярчайших примеров дегазации Земли являются субаквальные грязевые

вулканы, сипы и венты, многочисленные находки которых зафиксированы в Мировом океане. Важной проблемой является генетическая типизация разгружающихся газов, выявление их природы: абиогенной (мантийной) или биогенной (связанной с деструкцией органического вещества (ОВ) или функционированием микробных сообществ). Другой аспект исследований заключается в реконструкции биогеохимических процессов, выявлении связей между микробными сообществами и распределением углеводородов (УВ) в осадке, активностью метанотрофных и метаногенерационных процессов.

УВ молекулярные маркеры, в том числе биомаркеры (н-алканы, изопреноиды, цикланы, терпаны и полициклические ароматические УВ – ПАУ), являются удобным геотрасером, позволяющим проводить генетические интерпретации на молекулярном уровне. Их распределение в донных отложениях даёт информацию о природе рассеянного ОВ (РОВ), его источниках и уровне преобразования, выявлять особенности биогеохимических процессов трансформации исходного ОВ.

В 2016 г. состоялась Российско-Японская экспедиция МНР-III-16 на НИС «Г.Ю. Верещагин», посвященная исследованию газовых гидратов в центральной и южной котловинах оз. Байкал [Minami et al., 2017; 2018]. Обследовано несколько гидратоносных структур, включая Кедр (точка донного опробования или станция St18GC6) и Посольская Банка-2 (станции St1GC3 и St1GC8) в южной котловине, и Остров (станция St3GC4) – в центральной котловине озера (рис. 1). В структурах Посольская Банка-2 и Остров газовые гидраты подняты впервые [Minami et al., 2017]. Изучение геохимии РОВ в указанных областях фокусированной разгрузки флюидов необходимо для понимания особенностей их функционирования.

Цель настоящей статьи заключается в проведении подробных органо-геохимических исследований осадков для выявления природы РОВ, а также реконструкции влияния процессов сипинга на его молекулярную структуру.

Материалы и методы

Пробоотбор в экспедиции МНР-III-16 осуществлялся с помощью гравитационной трубки длиной 3 м. Глубины в пределах структур Посольская банка-2, Остров и Кедр варьируют в диапазонах 722-755 м, 921-1079 м и 586-604 м, соответственно [Minami et al., 2017]. После подъема пробоотборника на борт судна осуществлялось фотографирование осадков, сопровождаемое немедленным отбором газа (методом хэд-спэйс) [Sakagami, Takahashi, Nachikubo, 2012] и газовых гидратов. Далее, параллельно с литологическим описанием производилось опробование на органо-геохимические исследования с последующей немедленной заморозкой проб при температуре -25°C. После доставки

образцов в стационарную лабораторию производилось их высушивание с помощью лиофильной сушки (Scanvac CoolSafe Freeze Dryer) и истирание (Retsch RM 200).

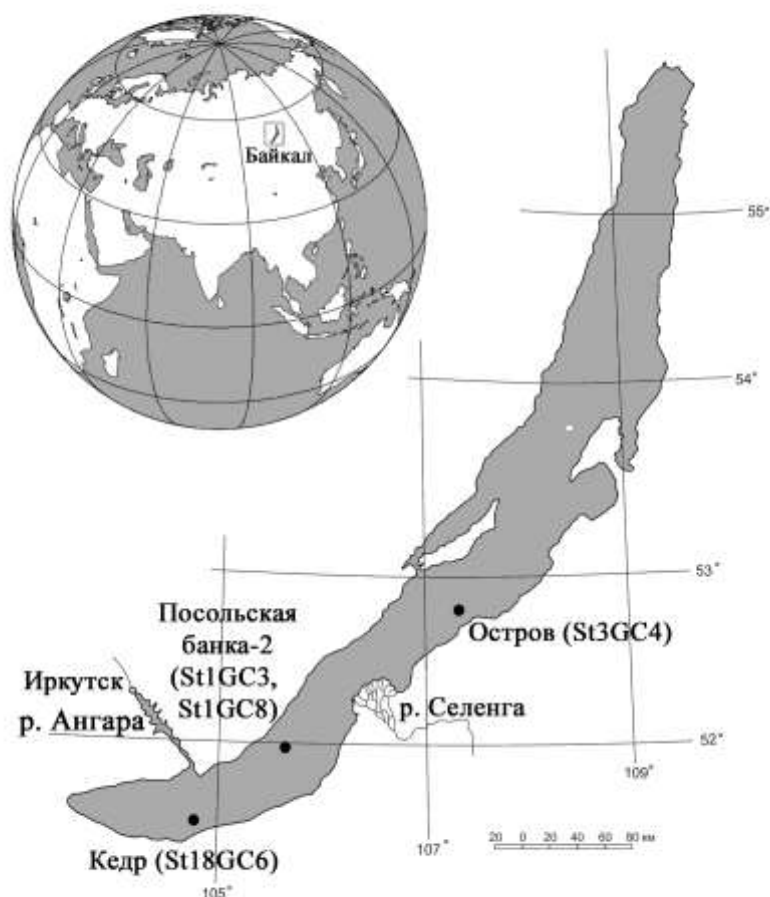


Рис. 1. Местоположение изученных структур

Молекулярный состав *n*-алканов и изопреноидов строения C_{10} - C_{40} изучался методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационной детекцией (ГХ-ПИД) на газовых хроматографах Shimadzu GC 2014 и 2010 (Япония) в гексановых экстрактах донных осадков, полученных экстракцией по технологии Сокстем с помощью установки Gerhardt Soxtern Sox16 (Германия). Для определения суммарного содержания и группового состава нефтепродуктов проведено суммарное флуоресцентное сканирование - total scanning fluorescence (TSF), гексановых экстрактов образцов донных осадков. Измерения осуществлялись на спектрофлюориметре аналитического класса Shimadzu RF-5301PC при помощи специализированного ПО Panorama 3.2 Fluorescence в режиме трехмерного сканирования интенсивности флуоресценции (Excitation Increment 3D scan) по диапазону длин волн возбуждения флуоресценции и флуоресцентной эмиссии 220-500 нм.

Аналитическая процедура исследования РОВ включала: извлечение хлороформного (Ахл) битумоида методом Сокслетной экстракции, определение группового состава Ахл и молекулярного состава УВ фракций. Фракции насыщенных и ароматических УВ выделялись хроматографически и исследовались методом ГХ-МС на комплексе Agilent 5973/6850 с квадрупольным масс-детектором и программным пакетом обработки аналитической информации [Петрова и др., 2018].

Результаты

Литология. Как правило, современные донные осадки оз. Байкал представлены илами с разным соотношением биогенной и терригенной составляющих [Вологина и др., 2003]. В верхней части разреза они почти всегда состоят из диатомовых илов, переходящих ниже в алевропелиты, часто с песчаной примесью. Сверху расположен окисленный обводненный слой незначительной мощности, который может исчезать в пределах сипов за счет активной разгрузки метана. На склонах заметную роль играют турбидиты, выделяемые по характерным песчаным прослоям. В пределах грязевых вулканов широко распространена грязевулканическая брекчия, как правило, состоящая из очень плотных глиняных комков, заключенных в алевропелитовый матрикс [Хлыстов и др., 2017].

Осадки изученных авторами колонок имеют традиционное для озера двухчленное строение [Minami et al., 2017] (рис. 2). Окисленный слой присутствует в колонках St1GC3 (0,0-1,0 см), St1GC8 (0,0-0,2 см) и St3GC4 (0,0-1,0 см). Мощность диатомового ила меняется в широком диапазоне: 45 см (St1GC3), 16 см (St1GC8), 130 см (St3GC4) и 80 см (St18GC6). Ниже, вплоть до забоя колонок, вскрыты алевропелиты (рис. 2). Грязевулканическая брекчия предполагается в колонках St1GT3 (85-268 см), St1GC8 (16-150 см) и St18GC6 (102-296 см). Аутигенные карбонаты обнаружены в осадках станций St1GC3 (89, 108 см) и St18GC6 (112, 117, 127, 154, 172, 177, 185, 197, 200, 201, 290 и 291 см). Конкреции вивианита описаны в колонке St3GC4 (231, 236, 256, 257 и 262 см). Газовые гидраты были вскрыты в разрезах станций St1GC3 (240-243 см), St1GC8 (98-102, 106-119, 130-135 см) и St18GC6 (203-296 см). Колонка St3GC4 отобрана на периферии грязевого вулкана Остров и не содержит газонасыщенных интервалов или следов газовых гидратов и грязевулканической брекчии. Вероятнее всего осуществлялось обычное «пелагическое» осадконакопление.

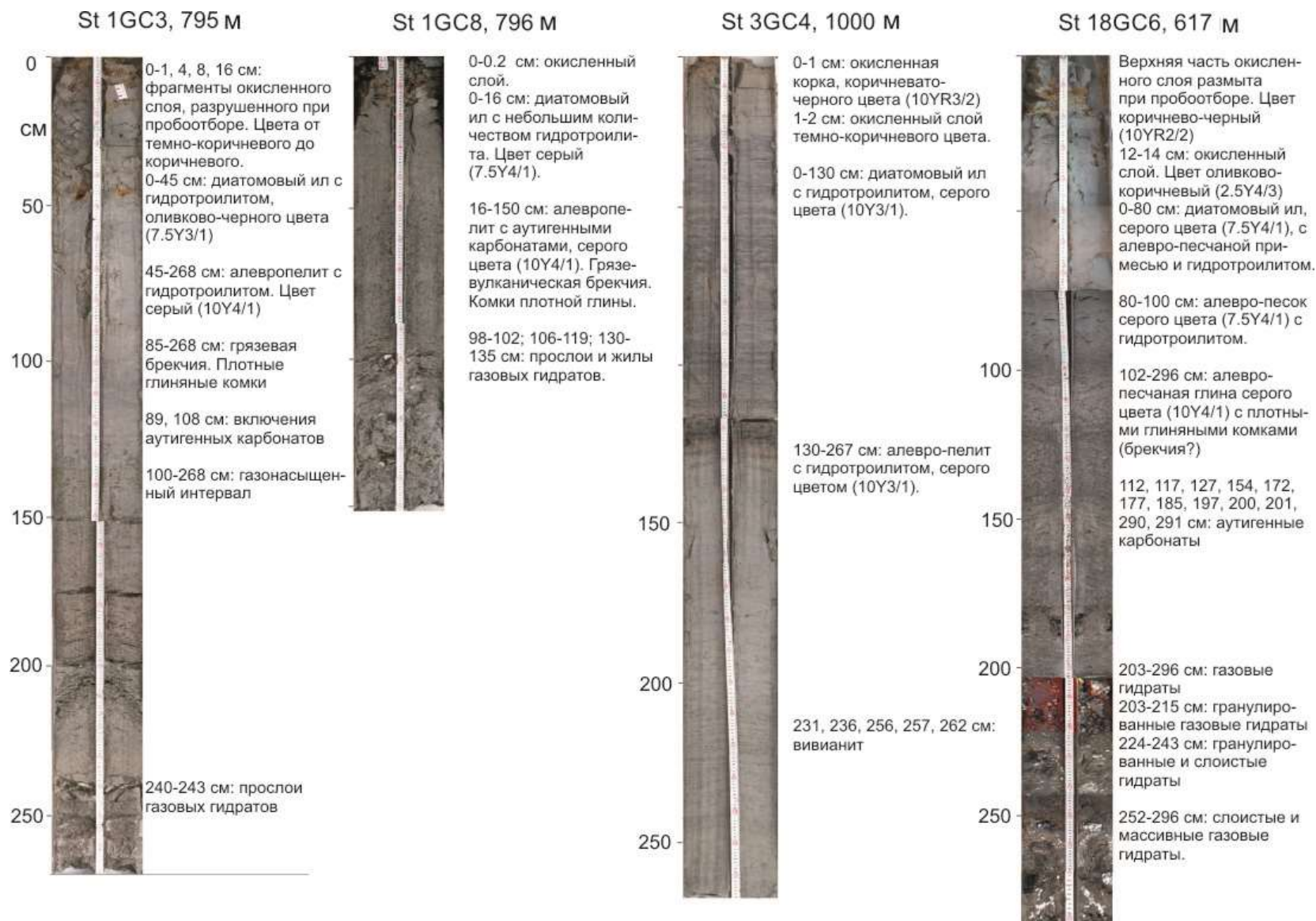


Рис. 2. Литология изученных разрезов

Битуминологические исследования. Проанализированы образцы двух колонок донных осадков: St3GC4 интервалы опробования (5-15 см) и (235-245 см) и St18GC6 интервалы (45-55 см), (150-160 см) и (280-290 см). Содержание растворимой части РОВ – Ахл не превышает средних значений 0,04% в осадке, при этом в групповом составе доминируют смолистые компоненты, достигая 86%. Концентрация высоко конденсированных соединений (асфальтенов) не превышает 7%, что является достаточно низким показателем для современных осадков, но в то же время при величине соотношения УВ к не УВ компонентам близкой к 0,1 не является показателем высокой степени зрелости РОВ. Содержание УВ слегка увеличивается с глубиной в обоих колонках и достигает максимума 14%. В групповом составе УВ во всех пробах доминируют алифатические соединения, максимальное их относительное содержание выявлено в нижнем горизонте станции St3GC4.

Состав n-алканов и изопреноидов (фитан, пристан) и возможные источники ОВ. Изучены n-алканы и изопреноиды (фитан, пристан) в 14 образцах осадков, отобранных на четырех станциях донного опробования: St18GC6, St1GC3, St1GC8, St3GC4. Максимальное содержание суммы n-алканов и изопреноидов ($\Sigma C_{10}-C_{40}$) зафиксировано в горизонте 45-55 см (диатомовый ил) в осадках станции St18GC6, расположенной в зоне разгрузки грязевого вулкана Кедр – 12,4 мкг/г. Минимальное значение $\Sigma C_{10}-C_{40}$ (4,14 мкг/г) обнаружено в осадках станции St1GC8 на поддонной глубине 40 см в слое грязевулканической брекчии. Хроматограммы (ГХ-ПИД) гексановых экстрактов донных осадков демонстрируют различные виды распределения n-алканов (рис. 3).

Повсеместно доминирует мономодальный профиль с максимумами в высокомолекулярной области спектра n-алканов (C_{27} , C_{31}). Преобладающий вклад низкомолекулярных гомологов с максимумом C_{16} отмечается только в образцах станции St18GC6 (см. рис. 3). На рис. 4 сравниваются осредненные данные распределения индивидуальных компонентов n-алканов и изопреноидов, что наглядно демонстрирует характерные различия между станциями в составе ОВ.

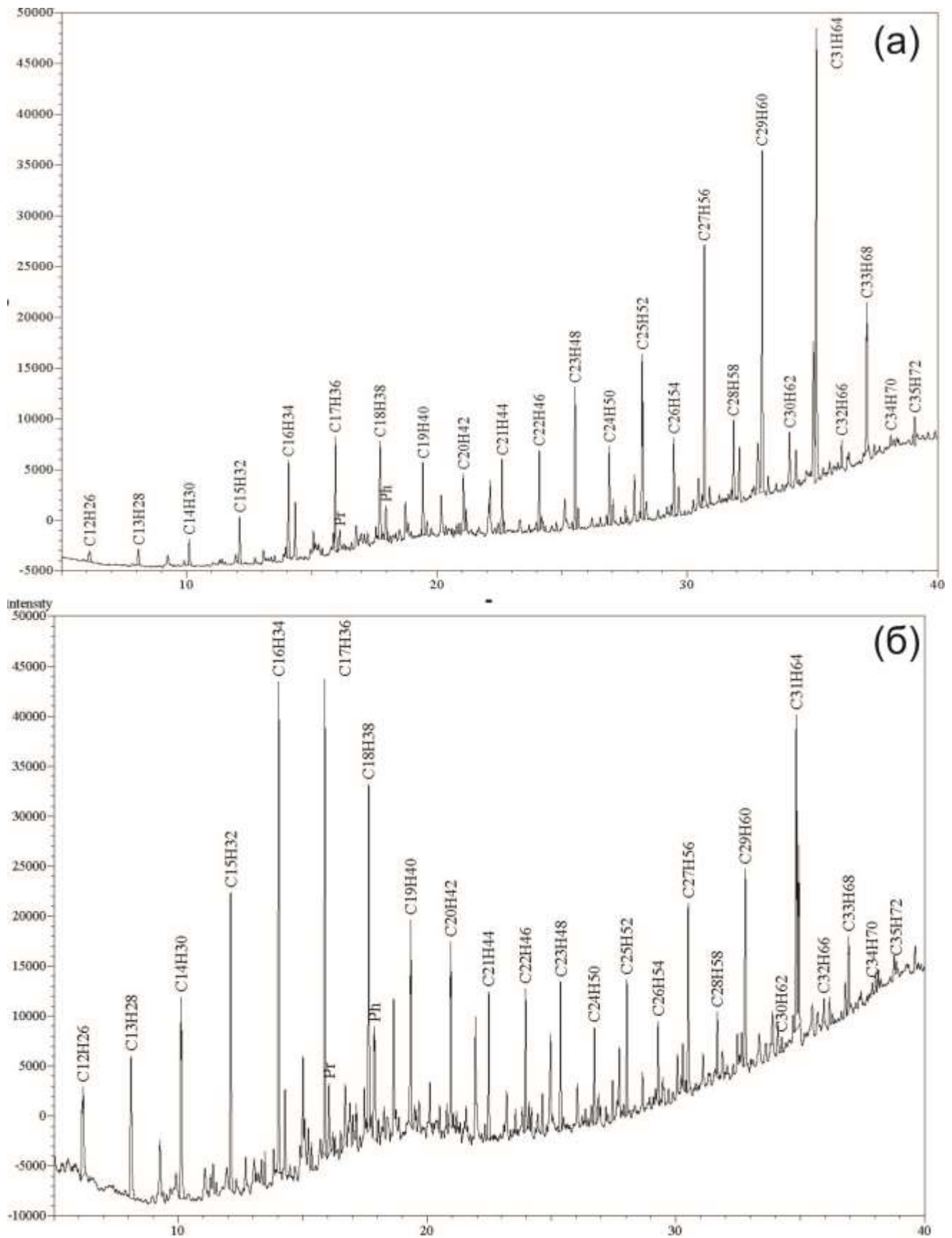


Рис. 3. Характерные типы распределения n-алканов и изопреноидов в донных осадках а - с преобладанием длинноцепочечной составляющей и максимумом C₃₁ (*St3GC4*, 235-245 см); б - с преобладанием короткоцепочечной составляющей и максимумом C₁₆ (*St18GC6*, 280-290 см).

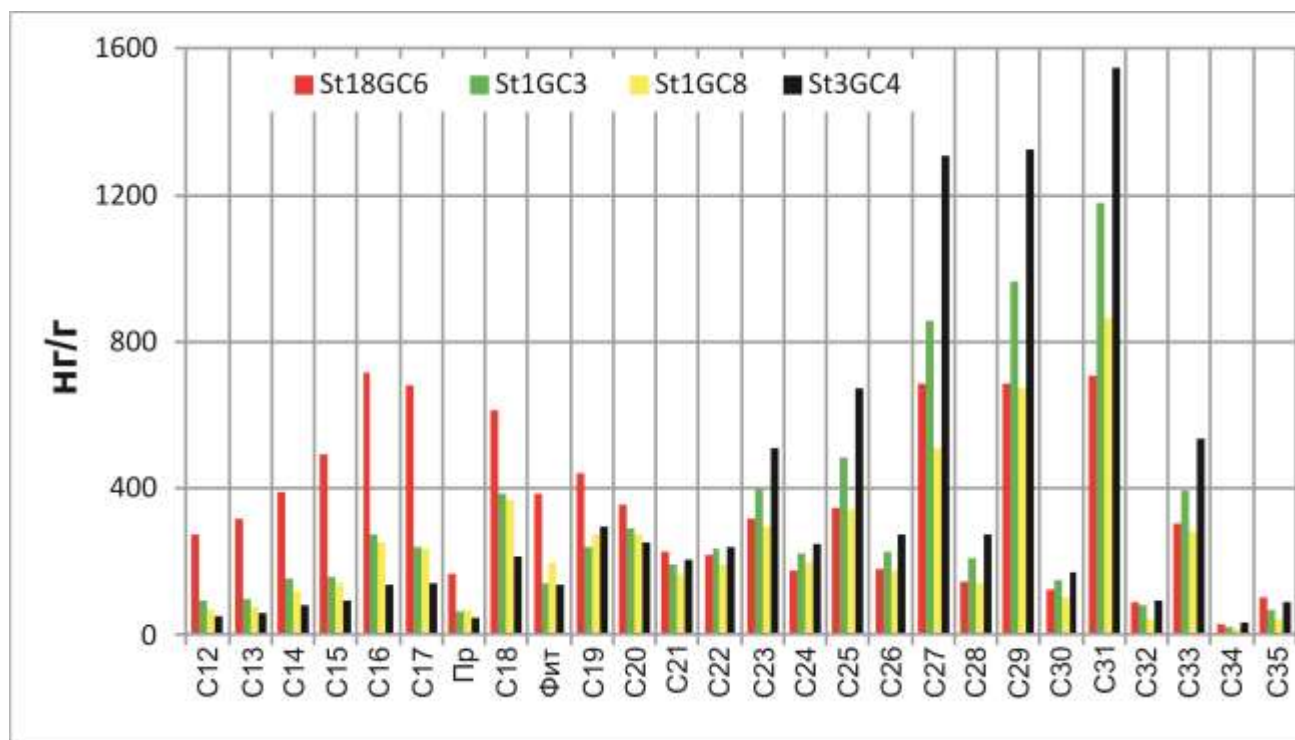


Рис. 4. Распределение индивидуальных компонентов гомологического ряда *n*-алканов и изопреноидов состава C₁₀-C₄₀ осредненных по колонкам осадков, отобранных на станциях донного опробования (St18GC6 (n=3), St1GC3 (n=5), St1GC8 (n=3), St3GC4 (n=4))

В зонах флюидной разгрузки следует ожидать смешанный генезис ОВ. Для более достоверного выявления генетически связанных диапазонов *n*-алканов, указывающих на различные источники ОВ, проанализировано распределение парных коэффициентов корреляции между пиками максимумов C₁₆ и C₃₁ и остальными членами гомологического ряда по имеющейся совокупности данных (рис. 5). Это позволило выявить два обособленных диапазона, члены которых образуют друг с другом значимые корреляционные связи ($k \geq 0,7$): C₁₂-C₂₁ с незначительным преобладанием четных гомологов (CPI = 0,87) и C₂₄-C₃₄ с ярко выраженным преобладанием нечетных гомологов (CPI = 4,05). Минорные компоненты C₂₂ и C₂₃ не обнаруживают значимой корреляции с другими гомологами и/либо связаны с еще одним источником ОВ, либо маркируют зоны смешения на границе диапазонов *n*-алканов различного генезиса. Короткоцепочечный диапазон C₁₂-C₂₁ иллюстрирует вклад автохтонного ОВ, также может включать и миграционную составляющую, представленную ОВ катагенетического уровня зрелости. Диапазон C₂₄-C₃₁ однозначно связан с наземными высшими растениями, продуцирующими твердые парафины для защиты покровных тканей от избыточной транспирации. Повышенные значения CPI отражают специфику биосинтеза этих соединений, в результате которого образуются УВ с нечетным числом углеродных атомов. Гомологи C₂₂ и C₂₃, образующие обособленный диапазон по результатам корреляционного анализа, возможно, отражают вклад биомассы водных макрофитов,

который в осадках опробованных станций повсеместно не велик [Meysers, Ishiwatari, 1993]. Преобладание терригенной составляющей ОБ характерно для большинства проанализированных образцов. Низкая биопродуктивность холодных вод олиготрофного оз. Байкал, не может обеспечить накопления и консервации существенных количеств автохтонного ОБ, фиксируемого в ряду *n*-алканов гомологами с длиной цепи $< C_{23}$. Увеличению доли длинноцепочечных *n*-алканов терригенного происхождения в составе ОБ донных осадков способствует также их биохимическая инертность, определяющая тенденцию к фоссилизации. Короткоцепочечные гомологи, генерируемые из продуктов распада «свежей» биомассы гидробионтов, напротив, беспрепятственно утилизируются гетеротрофной микробиотой в процессе седиментации.

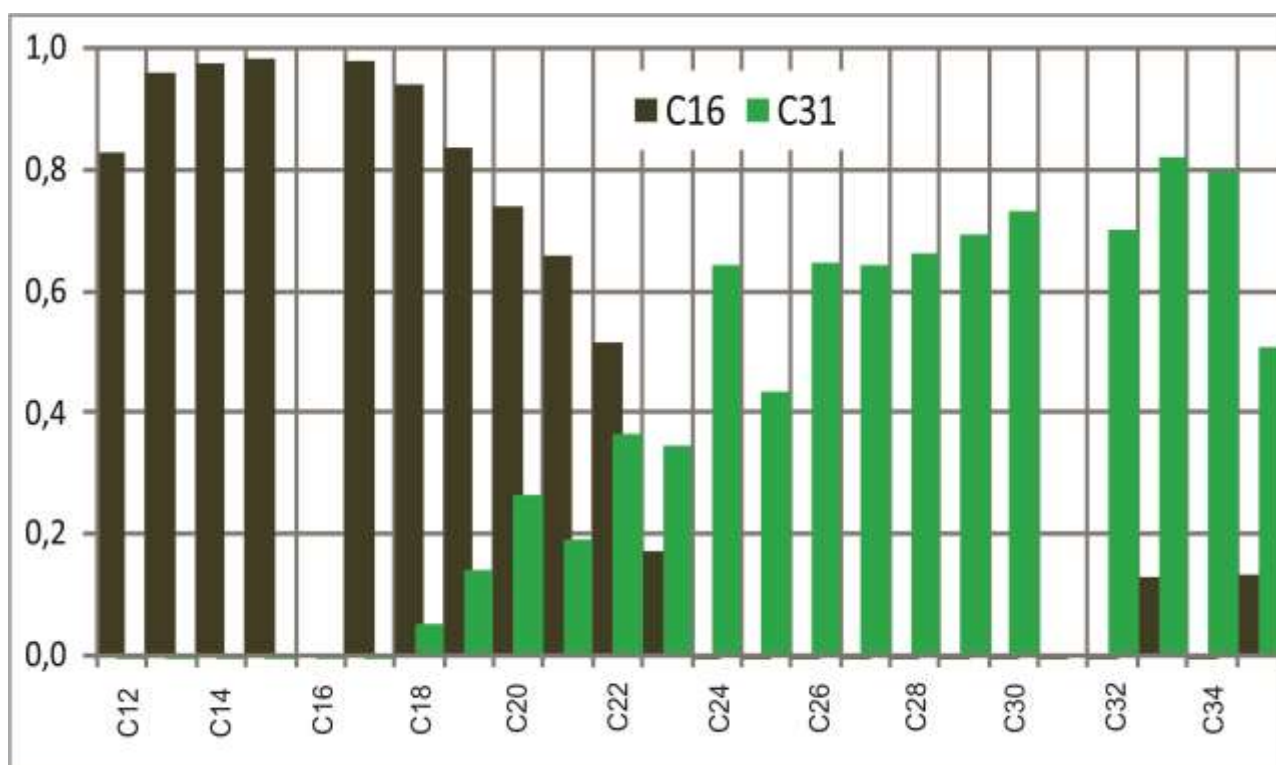


Рис. 5. Гистограмма распределения парных коэффициентов корреляции между концентрацией мажорных пиков (максимумов) в короткоцепочечной (C_{16}) и длинноцепочечной (C_{31}) областях спектра *n*-алканов

Существенный вклад короткоцепочечной составляющей C_{12} - C_{21} с максимумами C_{16} , C_{18} – нетипичное явление. В большинстве случаев повышенные содержания гексадекана связаны с нефтяным загрязнением, а не с биогенной продукцией [Grimalt, Albaiges, 1987; Elias, Simoneit, Cardoso, 1997]. Так, отношение суммы экстрагированных *n*-алканов к концентрации C_{16} ($\Sigma n\text{-алк}/C_{16}$) используется для диагностики петрогенных примесей в донных осадках на фоне типичного распределения биомаркеров диагенеза. Однако, в осадках станции St18GC6, несмотря на предпосылки для восходящего транспорта термогенных УВ,

создаваемые разгрузкой газонасыщенного флюида, признаки термически зрелого ОБ не обнаруживаются. На газовых хроматограммах образцов станции St18GC6 отсутствует характерный пик хроматографически неразделенных продуктов биodeградации нефти - unresolved complex mixture (UCM), который служит надежным диагностическим признаком разгрузки флюидов термогенного ОБ в поверхностных донных осадках [Abrams, 2005]. Результаты 3D флуоресцентного сканирования (TSF) гексановых экстрактов, превосходящей по чувствительности к нефтепродуктам традиционные методы хроматографии, подтвердили отсутствие глубинного подтока УВ в донные осадки. Таким образом, становится очевидным, что н-алкан C_{16} , образующий мажорный пик в образцах станции St18GC6 связан с биогенным источником. Низкомолекулярные четные гомологи ряда C_{15} - C_{22} долгое время считали продуктами постседиментационного восстановления жирных кислот в ходе анаэробного диагенеза [Simoneit, Chester, Eglinton, 1977]. Однако многие данные свидетельствуют о поступлении н-алканов C_{16} и C_{18} в донные осадки из биогенных источников, синтезирующих их в готовом виде. Сравнение состава и распределения свободных жирных кислот и н-алканов также не всегда подтверждало предположения о преимущественном происхождении четных н-алканов из жирных кислот, сохраняющем исходное число атомов углерода биогенного прекурсора [Grimal, Albaiges, 1987; Elias, Simoneit, Cardoso, 1997]. Наиболее вероятными продуцентами н-алканов диапазона C_{15} - C_{20} с доминированием нечетных гомологов ($CPI \leq 1$) в олиготрофных озерах принято считать биомассу микробиоты и диатомей [Eкро, Oyo-Ita, Wehner, 2005; Elias, Simoneit, Cardoso, 1997].

По данным донного опробования диагенетическая обстановка в осадках изучаемой акватории не исключает существенной роли постседиментационного восстановления жирных кислот в формировании пула н-алканов C_{12} - C_{21} с максимумами C_{16} и C_{18} [Simoneit, Chester, Eglinton, 1977]. Значения индекса Пристан/Фитан < 1 во всех проанализированных образцах свидетельствуют о восстановительных условиях осадконакопления. Вместе с тем, в равной мере возможно происхождение данной группы УВ непосредственно из биомассы микробиоты и диатомей. Примечательно, что н-алканы C_{12} - C_{21} присутствуют во всех образцах. Среднее значение ΣC_{12} - C_{21} в разрезе фоновой станции St3GC4 составляет 1594 нг/г, тогда как в разрезе станции St18GC6, расположенной в зоне сипинга термогенных газов [Nachikubo et al., 2017], оно достигает 4511 нг/г. При этом для станции St18GC6 характерно преобладание гомолога C_{16} над C_{18} ($X_{ср} C_{16}/C_{18} = 1,16$), а в образцах станции St3GC4 - гомолога C_{18} ($X_{ср} C_{16}/C_{18} = 0,69$). Вероятно, данная закономерность отражает специфику состава микробных сообществ в различных обстановках диагенеза. Можно предположить, что поставка термогенного метана в донные осадки станции St18GC6

активизирует метанотрофные и хемоорганотрофные микроорганизмы, обеспечивающие протекание различных этапов деструкции ОБ, что проявляется в суммарном возрастании их биомассы и продуцируемых ими н-алканов диапазона C₁₂-C₂₁. Увеличение бактериальной составляющей ОБ может служить причиной обогащения гомологического ряда н-алканов компонентом C₁₆. При этом нормальные условия осадконакопления, не осложненные миграционными процессами, наблюдаемые в разрезе станции St3GC4, характеризуются сравнительно меньшим вкладом микробиоты и большим вкладом диатомовой составляющей в составе ОБ. Это фиксируется повышенными значениями индекса LHC/SHC ($X_{\text{ср}} = 2,65$) и пониженным значением отношения C₁₆/C₁₈ ($X_{\text{ср}} = 0,69$) в осадках станции St18GC6 по сравнению с осадками станции St18GC6 ($X_{\text{ср}} \text{ LHC/SHC} = 0,65$; $X_{\text{ср}} \text{ C}_{16}/\text{C}_{18} = 1,16$)

Вертикальное распределение н-алканов. На рис. 6 показано вертикальное распределение избранных параметров состава н-алканов, в частности содержание гомологов C₁₆ и C₃₁, суммарного содержания н-алканов C₁₀-C₄₀ ($\Sigma\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$), индексов LHC/SHC и CPI для гомологов C₂₅-C₃₅ и отношения C₂₇/C₃₁. Для разреза осадков станции St18GC6 характерно некоторое увеличение концентрации гомолога C₁₆ и одновременное снижение концентрации гомолога C₃₁ к поддонной глубине 155 см. В интервале опробования 50-155 см также проявляется снижение значений индексов CPI и C₂₇/C₃₁ с увеличением глубины керна.

Для станции St1GC3 характерны совпадающие тренды в распределении концентраций гомологов C₁₆, C₃₁ и суммарного содержания н-алканов ($\Sigma\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$). Данные показатели образуют зигзагообразные кривые, где возрастание значений с поддонной глубиной в интервале 40-110 см сменяется снижением к поддонной глубине 170 см, за которым следует некоторое увеличение к забою керна (250 см). Значения индекса LHC/SHC в пределах разреза меняются незначительно, а распределению значений CPI свойственно существенное убывание с поддонной глубиной в интервале 40-90 см, сменяемое возрастанием к поддонной глубине 250 см. Аналогичная форма кривой вертикального распределения отмечается для индекса C₂₇/C₃₁.

Разрез станции St1GC8 характеризуется наименьшей глубиной опробования. Здесь можно отметить некоторое увеличение содержания гомологов C₁₆ и C₃₁ и суммы УВ C₁₀-C₄₀ вниз по разрезу в интервале глубин 25-80 см, к этому интервалу приурочено снижение значений индекса LHC/SHC и возрастание значений индекса CPI. Значения индекса C₂₇/C₃₁ в пределах опробованного разреза колеблются от 0,54 до 0,64.

Станция St3GC4 демонстрирует низкие содержания C₁₆ в образцах донных осадков с тенденцией к незначительному росту с поддонной глубиной. Кривые вертикального распределения C₃₁, $\Sigma\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$, LHC/SHC имеют одинаковую зигзагообразную форму. Значения индекса C₂₇/C₃₁ в верхней части разреза превышают 1, а к поддонной глубине

170 см C_{27}/C_{31} падают до 0,5.

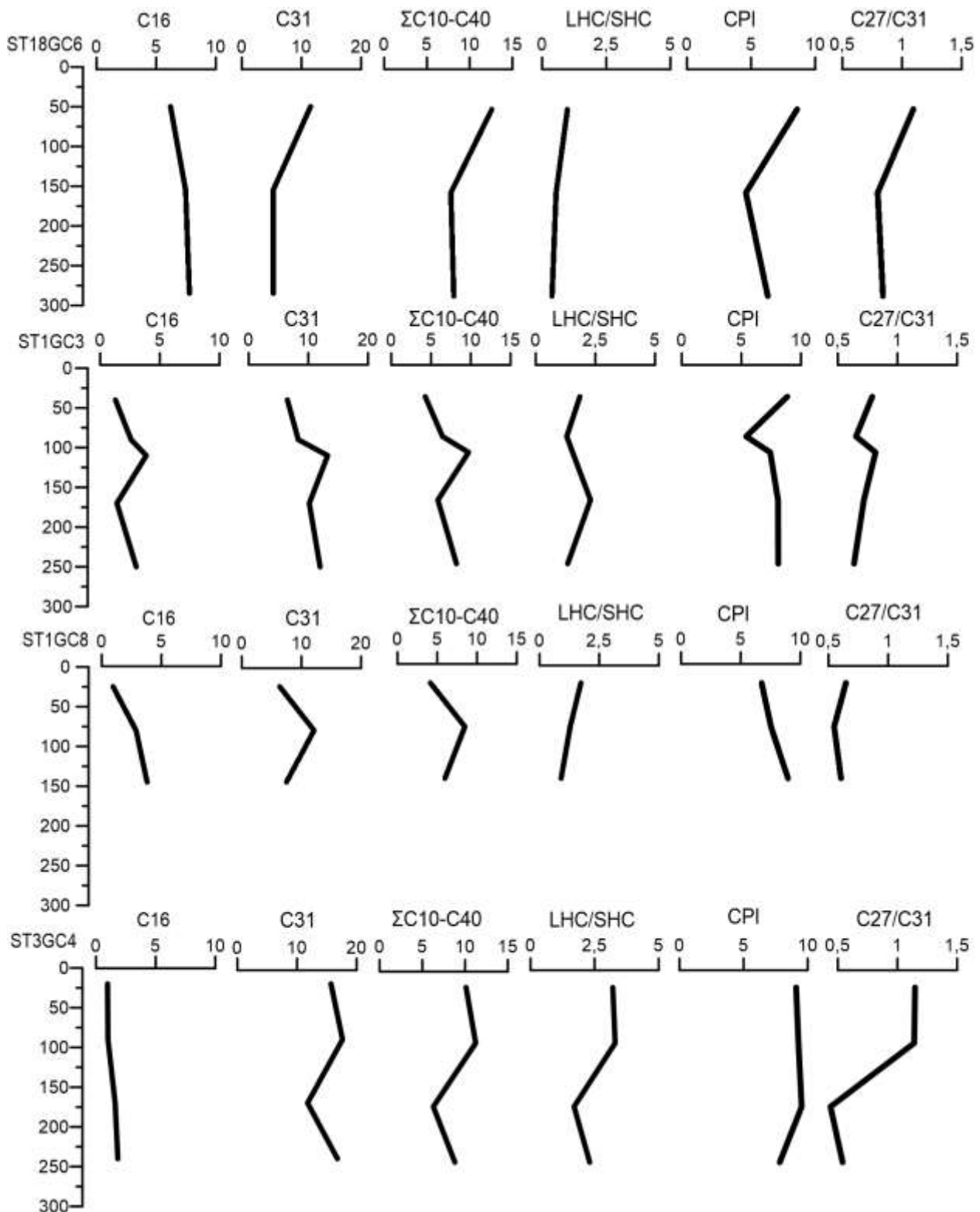


Рис. 6. Вертикальное распределение избранных параметров состава n-алканов по разрезам опробованных станций

Обобщение данных по вертикальному распределению n-алканов и изопреноидов позволяет выделить наиболее характерные различия между станциями, фиксирующими специфику условий осадконакопления. Так, для станции St18GC6 различаются тренды в

распределении гомологов C_{16} и C_{31} , образующих мажорные пики в выделенных диапазонах C_{12} - C_{21} и C_{24} - C_{34} , которые маркируют вклады автохтонного и аллохтонного (терригенного) ОБ. Это отражает независимые источники поступления данных групп гомологов в ходе осадконакопления. В то же время, для осадков станции St1GC3 и, в меньшей степени, для осадков станции St1GC8 характерно согласованное распределение гомологов C_{16} и C_{31} . Данная особенность указывает на наличие общего источника н-алканов C_{12} - C_{21} и C_{24} - C_{34} в составе ОБ, который может быть связан теми или иными миграционными процессами в осадочном чехле, в частности с размывом и переотложением осажденного материала.

Отдельного внимания заслуживают выявленные закономерности в распределении индекса C_{27}/C_{31} , широко используемого в палеоклиматических исследованиях в качестве маркера вклада лесной и травянистой растительности в составе н-алканов, происходящих из эпикутикулярных восков высших растений [Eglinton, Hamilton, 1967]. Согласно опубликованным данным, в донных осадках оз. Байкал, датированных голоценом, преобладает гомолог C_{27} , что отражает климатические условия, благоприятствующие развитию таежной растительности. В предшествующем периоде максимума последнего оледенения - Last Glacial Maximum (LGM), на побережье оз. Байкала преобладали тундровые ландшафты с травянистой растительностью и, соответственно, в донных осадках этого периода происходило преимущественное накопление гомолога C_{31} в терригенной составляющей ОБ. Литологическая граница между осадками голоцена и LGM по известным из литературы результатам изучения керна глубиной 4 м, отобранного на глубине 710 см в северной части акватории оз. Байкал, приурочена к поддонной глубине 150 см [Colman et al., 1992]. На поддонных глубинах менее 150 см значения $C_{27}/C_{31} > 1$, тогда как на больших поддонных глубинах, значения C_{27}/C_{31} всегда < 1 [Brincat et al., 2000]. Среди опробованных авторами разрезов указанная закономерность вертикального распределения значений C_{27}/C_{31} соблюдается только для станций St18GC6 и St3GC4. В донных осадках станций St1GC3 и St1GC8 на поддонных глубинах 40 и 25 см значения C_{27}/C_{31} составляют 0,78 и 0,64 соответственно. Не исключено, что данная особенность связана с миграционными процессами, в результате которых более древнее ОБ, проникает в поверхностные осадки. Можно также предположить, что поверхностный слой осадков голоценового возраста размывается вследствие эрозионных процессов на склонах, обнажая более древние осадки.

Терпаны. В составе алифатической фракции РОВ осадков колонок St3GC4 и St18GC6 выявлены три- и тетрациклические терпаны, диагенетические и биогенные гопаны, а также биогенные гопены, при этом содержание гопановых УВ варьирует в достаточно широком диапазоне значений $66 \div 553$ нг/г. Три и тетрациклические терпаны C_{19} - C_{26} являются производными пресноводных водорослей или наземных растений и гораздо более устойчивы

к биодegradации и температурному воздействию, чем гопаны [Engel, Macko, 1993; Samuel et al., 2010]. Их незначительное по сравнению с гопанами содержание в составе ПОВ St3GC4 и St18GC6 указывает на относительно небольшой вклад термически зрелого вещества, которое, вероятнее всего, имеет терригенное происхождение, что подтверждается его постепенным ростом вниз по разрезу (рис. 7а). В составе гопанов St3GC4 в целом доминируют геологически зрелые формы (см. рис. 7а), при этом величины соотношений индексов термической зрелости $T_s/(T_s+T_m) \sim 0,4$ [Seifert, Moldowan, 1978] и $\alpha\beta C_{31}S/(S+R) \sim 0,6$ указывают на диагенетический уровень преобразования ПОВ (табл. 1). Одновременно с этим, повышенное содержание таких слабо преобразованных соединений, как 17 β (H)-22,29,30-trisnorhopane ($C_{27}T_\beta$) и наличие 22,29,30-trisnorhop-17(21)-ene ($C_{27}T_e$) указывают на смешанный генезис вещества в поверхностном слое станции ($T_\beta/(T_\beta+ T_s + T_m) \geq 0.7$, $T_e/(T_e + T_s + T_m) \geq 0,1$, табл. 1).

При переходе к осадкам St18GC6 в составе гопанов начинают резко доминировать гопеновые и $\beta\beta$ -биогопановые структуры, достигая максимальных концентраций в поверхностном слое, при этом относительное содержание геогопанов существенно снижается, демонстрируя слабый рост диагенетической компоненты с глубиной (рис. 7а). Это согласуется с индексами термальной зрелости $T_s/(T_s+T_m)$ [Seifert, Moldowan, 1978] и $\alpha\beta C_{31}S/(S+R)$, величины которых несколько ниже равновесных значений ($\leq 0,3$ и $\sim 0,4$ соответственно, табл. 1). Наибольший интерес представляют собой структуры гопенового ряда, содержание которых зашкаливает в верхнем слое осадков станции. Основным компонентом группы является гоп-17(21)-ен (m/z 367, 231, 410; рис. 7б, в), в меньших количествах обнаружен неогоп-13(18)-ен. Показано, что оба соединения образуются, скорее всего, вследствие диагенетической перестройки структуры гоп-22(29)-ена (диплоптена) – простейшего C_{30} тритерпеноида, сопутствующего гопанполиолам липидов прокариот [Prahl, Hayes, Xie, 1992; Thiel et al., 1999; Sessions et al., 2013]. Несмотря на то, что диплоптен не обнаружен в анаэробных бактериях, его наличие в грязевых брекчиях [Pancost et al., 2000] указывает на возможность его формирования в бескислородных условиях в толще осадочных отложений и может быть связано с хемоорганотрофными микроорганизмами, которые, в свою очередь, используют продукты метаболизма метанотрофных и, возможно, метаногенных микроорганизмов поверхностного, обогащённого ОВ слоя осадка.

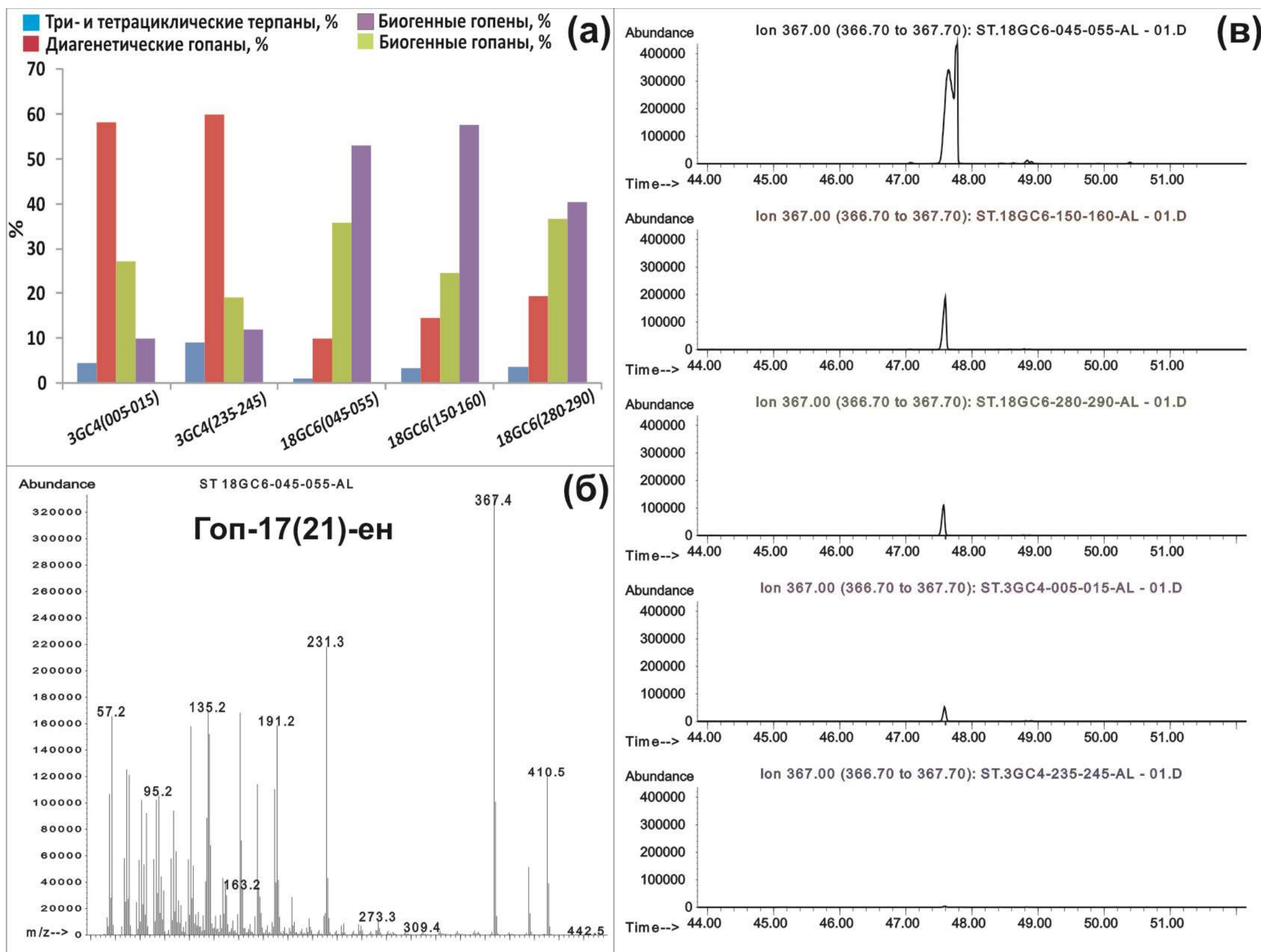


Рис. 7. Характеристика терпанов в донных отложениях St3GC4 и St18GC6

a - распределение основных групп тритерпанов по колонке; б - масс-спектрограмма C₃₀ гоп-17(21)-ена (m/z 367, 231, 410); в - масс-хроматограммы C₃₀ гоп-17(21)-ена.

Таблица 1

**Основные геохимические характеристики биомаркеров (гопанов и стеранов)
в составе рассеянного органического вещества**

Номер станции	St3GC4		St18GC6		
	005-015	235-245	045-055	150-160	280-290
Интервал пробоотбора, см					
<i>Гопаны:</i>					
$T_{\beta}/(T_s+T_m+T_{\beta})^a$	0,8	0,7	1,0	0,9	0,9
$T_e/(T_s+T_m+T_e)^b$	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1
Гоп-17(21)-ен/Неогоп-13(18)-ен	0,8	0,2	1,3	0,7	0,8
ГопC ₂₉ /ГопC ₃₀ ^b	0,5	0,6	0,6	0,7	0,7
C ₃₁ S/(S+R) ^f	0,5	0,6	0,4	0,4	0,4
Ts/(Tm+Ts)	0,3	0,4	0,2	0,3	0,2
<i>Стераны:</i> ^А					
ΣPer C ₂₇ %	31,3	32,9	42,3	31,2	42,3
ΣPer C ₂₈ %	21,2	22,1	23,3	25,4	13,2
ΣPer C ₂₉ %	47,6	45,0	34,4	43,4	44,5

Примечание: T_{β} , 17 β (H)-22,29,30-трисноргопан; T_s , 18 α (H)-22,29,30-триснорнеогопан; 17 α (H)-22,29,30-Ттрисноргопан; T_e , 22,29,30-трисноргоп-17(21)-ен; ГопC₂₉, 17 α ,21 β (H)-30-норгопан; ГопC₃₀, 17 α (H),21 β (H)-норпане; 22S-17 α (H),21 β (H)-гомогопан/(22S-17 α (H),21 β (H)-гомогопан + 22R-17 α (H),21 β (H)-гомогопан); Per – регулярные стераны: C₂₇ – холестераны, C₂₈ – метилхолестераны, C₂₉ – этилхолестераны; ΣPer C_n = C_nααS + C_nαβS + C_nααR + C_nαβR; ΣPer C_n x 100% / (ΣPer C₂₇+ΣPer C₂₈+ΣPer C₂₉).

Иногда гоп-17(21)-ен появляется в донных отложениях одновременно с ациклическими изопреноидами (кроцетаном и 2, 6, 10, 15, 19–пентаметилизозаном), являющимися маркерами архей, в том числе, метаногенов. Учитывая тот факт, что в изученных осадках эти соединения не обнаружены, а гомологический ряд гопенов представлен преимущественно одним пиком C₃₀, можно предположить наличие единственного источника этого соединения, который, скорее всего, связан с диагенетической трансформацией диплоптена. При этом отсутствие в осадках самого диплоптена и выявленная авторами тенденция снижения вниз по разрезу соотношения гоп-17(21)-ен/неогоп-13(18)-ен (см. табл. 1) указывает на последовательное диагенетическое преобразование гопеновых структур в процессе седиментации.

Стераны. Содержание регулярных стеранов и диастеранов в осадках изученных колонок St3GC4 и St18GC6 минимально и в сумме не превышает 12 нг/г, в их составе незначительно доминирует наименее зрелый и устойчивый R-изомер стигмастана (ααC₂₉), указывающий на поставку в осадок стеролов высших растений (см. табл. 1). Диастераны являются более термически устойчивыми соединениями и представлены во всех пробах в незначительных концентрациях (ΣДиа/ΣPer ≤ 0,4), маркируя вклад терригенного высокопреобразованного вещества. Соотношения пристана к фитану и диастеранов к регулярным стеранам дают небольшой разброс величин для осадков двух станций. Данный

показатель, как правило, используется для выявления содержания и кислотности глинистой фракции осадка с точки зрения её влияния на процесс трансформации РОВ и достигает наибольших значений в переходной зоне с повышенной кислотностью. Из диаграммы (рис. 8) следует, что, в целом, все изученные осадки захоранивались в условиях с умеренным содержанием кислорода, при этом осадочный разрез St18GC6 характеризуется наибольшими вариациями величины окислительно-восстановительного потенциала (Eh), демонстрируя самую низкую окислительную способность среды в верхней части разреза [Peters, Walters, Moldowan, 2005]. Аналогичный результат дают соотношения гопанов $C_{29}/C_{30} > 0,6$ и $C_{35}/C_{34} > 0,6$ (для станции St3GC4, табл. 1), свидетельствующие о раннедиагенетической трансформации ОВ в условиях кислородного минимума.

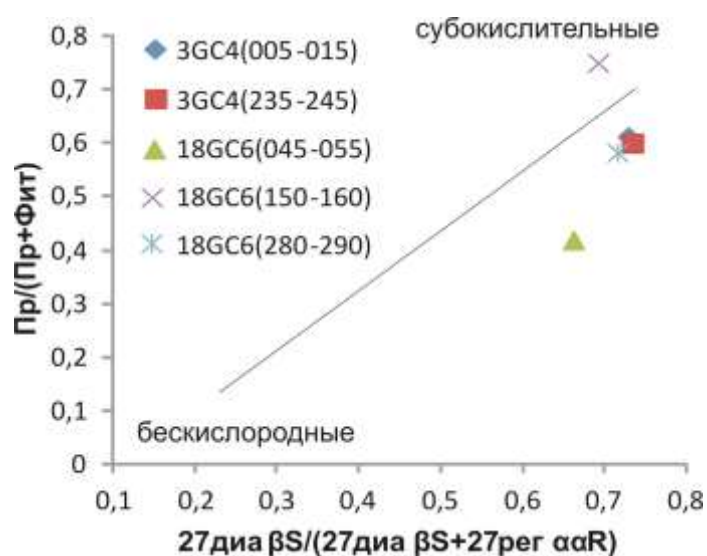


Рис. 8. Показатели окислительно-восстановительных условий осадконакопления

Pr – пристан; *Фит* – фитан; *27диа βS* – C_{27} βS диастеран; *27рег ααR* – C_{27} ααR регулярный стеран.

Полициклические ароматические УВ. Содержание ПАУ в осадках колонок St3GC4 и St18GC6 не превышает 700 нг/г, при этом большую часть составляют биогенные ПАУ, основным компонентом которых во всех пробах является перилен (до 95% от ΣПАУ, рис. 9а), наиболее часто описываемый, как маркер наземной растительности [Peters, Walters, Moldowan, 2005]. Перилен является одним из самых широко распространённых природных ПАУ [Venkatesan, 1988], для его формирования в значимых количествах (более 10 нг/г) из тетрапиррола и тетратерпеноидных пигментов необходимы сильно восстановительные условия среды. Однако, согласно последним данным, перилен может формироваться в ходе диагенеза из различных предшественников как терригенного, так и морского происхождения, в ходе микробиальных процессов, а также являться производным водных грибов, разрушающих древесину [Jiang et al., 2000; Marynowski et al., 2013; Wakeham, Canuel, 2015] или комбинации этих источников.

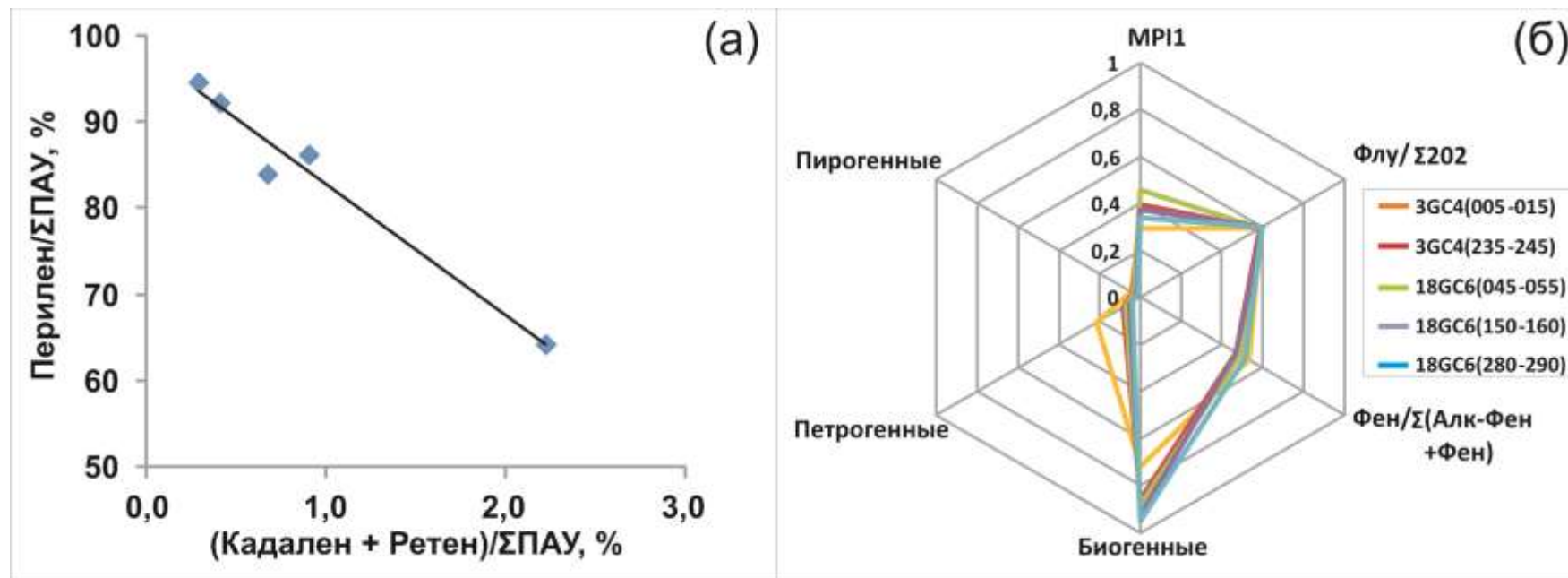


Рис. 9. Относительные содержания (%) перилена и суммы кадалена и ретена в донных осадках, нормированные на сумму полициклических ароматических углеводородов (а) и основные показатели источников и зрелости полициклических ароматических углеводородов в изученных донных осадках (б)

Другие ПАУ по сравнению с периленом представлены в незначительных количествах: фенантрен и алкил-фенантрены – продукты трансформации циклических дитерпеноидных кислот высших растений – абиетиновой и пимаровой; кадален и ретен – маркеры хвойных растений, ретен образуется в результате дегидрогенизации абиетиновой кислоты [Bidoglio, Stumm, 2013]; тетрагидрохризен – диагенетический продукт преобразования α и β -амиринов, являющихся производными ОБ покрытосемянных растений [Peters, Walters, Moldowan, 2005]. Учитывая, что между распределением перилена, кадалена и ретена выявлена обратная зависимость (см. рис. 9а), участие в формировании перилена ОБ хвойных растений можно исключить.

Суммарное содержание петрогенных компонентов в целом определяется концентрацией фенантрена и его алкилированных гомологов в донных осадках, при этом самый высокий уровень их термальной зрелости ($MPI = 0,5$, рис. 9б) отмечается в верхнем интервале St18GC6 (45-55 см). Пирогенные соединения также являются минорными компонентами ПАУ и представлены в основном флуорантеном и пиреном, наибольшее содержание которых выявлено в поверхностных осадках St3GC4. Величины индексов, характеризующих принадлежность ОБ к петрогенным или пирогенным источникам ($Flu/\Sigma 202$ и $Фен/(Фен+\Sigma Алк-Фен)$), в большинстве осадков близки к 0,6 (см. рис. 9б) и указывают на пирогенную природу вещества, наиболее вероятным источником поступления которого можно считать атмосферный перенос. Традиционные маркеры техногенного загрязнения, такие как бенз(а)пирен, инденопирен и дибензантрацен выявлены в следовых количествах и не оказывают существенного влияния на формирование фона РОВ оз. Байкал.

Заключение

В ходе изучения современных донных отложений центральной и южной частей оз. Байкал установлено, что состав и распределение УВ компонентов РОВ обусловлены поступлением как аллохтонного терригенного материала, так и автохтонного биогенного. Сравнение различных групп молекулярных маркеров (н-алканов, изопреноидов, терпанов, стеранов и ПАУ) показало, что вне зависимости от латерального положения, глубины и свойств осадочного разреза вклад терригенной составляющей диагенетической степени зрелости в состав РОВ донных осадков относительно постоянен. Аналогичный вывод можно сделать о составе и распределении в РОВ донных отложений компонентов эолового переноса (пирогенные ПАУ). При этом наибольшим разнообразием характеризуется состав и распределение биогенных УВ автохтонного РОВ.

Особенности вертикального распределения гомологов C_{16} и C_{31} и индекса C_{27}/C_{31} указывают на то, что донные осадки станций St1GC3 и St1GC8 формировались под влиянием

миграционных процессов, в результате которых в поверхностных горизонтах опробования, отмечаются признаки более древнего ОБ. Не исключено, что поверхностный слой осадков, сформировавшийся в голоцене, размывается в ходе эрозионных процессов на склонах, обнажая более древние осадки, несущие признаки максимума последнего оледенения.

В донных осадках станции St18GC6, расположенной в зоне сипинга термогенного метана, выявлено необычное распределение н-алканов, характеризующееся преобладанием гомологов C₁₂-C₂₁ с четным максимумом C₁₆. При этом существенное увеличение содержания гопановых структур низкой степени термальной зрелости (гоп-17(21)-енов, гоп-13(18)-енов) в верхних слоях этой осадочной колонки указывает на относительно низкую величину окислительно-восстановительного потенциала среды, в которой происходила трансформация исходного биогенного материала. Исходя из этого, можно предположить, что подток термогенного метана в донные осадки St18GC6 активизирует развитие метанотрофных и хемоорганотрофных сообществ микроорганизмов, что проявляется в суммарном возрастании микробной биомассы и соответствующей молекулярной специфике РОВ. При этом нормальные условия осадконакопления, не осложненные миграционными процессами, наблюдаемые в разрезе станции St3GC4, характеризуются сравнительно меньшим вкладом микробиоты и большим вкладом диатомовой части в составе ОБ.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ офи-м 17-29-05040 и Госзадания №0345-2018-0001, а также гранта Японии JSPS JSPS KAKENHI номер JP16H05760 (to H.M.) и Президентского гранта Технологического Института Китами (Kitami Institute of Technology (Presidential Grant)).

Литература

Вологина Е.Г., Штурм М., Воробьева С.С., Гранина Л.З., Тоцаков С.Ю. Особенности осадконакопления в озере Байкал в голоцене // Геология и геофизика. – 2003. – Т. 44. – С.407–421.

Петрова В.И., Батова Г.И., Куршева А.В., Литвиненко И.В., Моргунова И.П., Русинович А.В. Молекулярная геохимия органического вещества и нефтегазогенерационный потенциал верхнепалеозойских пород Предтаймырской зоны поднятий // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2018. – Т.13. – №3. – https://doi.org/10.17353/2070-5379/23_2018

Хлыстов О.М., Минами Х., Хачикубо А., Ямашита С., Де Батист М., Наудс Л., Хабуев А.В., Ченский А.Г., Губин Н.А., Воробьева С.С. Возраст грязевой брекчии грязевых вулканов Академического хребта озера Байкал // Геодинамика и тектонофизика. – 2017. – Т.8. – № 4. – С. 923–932.

Abrams M.A. Significance of hydrocarbon seepage relative to sub-surface petroleum generation and entrapment // Marine and Petroleum Geology. – 2005. – V. 22. – P. 457–478. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2004.08.003>

Bidoglio G., Stumm W. Chemistry of Aquatic Systems: Local and Global Perspectives.

Springer Netherlands, 1994. 534 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-94-017-1024-4>

Brincat D., Yamada K., Ishiwatari R., Uemura H., Naraoka H. Molecular-isotopic stratigraphy of long-chain n-alkanes in Lake Baikal Holocene and glacial age sediments // *Organic Geochemistry*. – 2000. – V. 31. – P. 287–294. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(99\)00164-3](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(99)00164-3)

Colman S.M., Karabanov E.B., Williams D.F., Hearn Jr., P.P., King J.W., Orem W.H. Lake Baikal paleoclimate project, southeastern Siberia: initial dating and paleoenvironmental results // *International Project on Paleolimnology and Late Cenozoic Climate Newsletter*. – 1992. – V.6. – P.30–39.

Eglinton G., Hamilton R.J. Leaf epicuticular waxes // *Science*. – 1967. – V.56. – P. 1322–1335.

Ekpo B.O., Oyo-Ita O.E., Wehner H. Even-n-alkane/alkene predominances in surface sediments from the Calabar River, SE Niger Delta, Nigeria // *Naturwissenschaften*. – 2005. – V. 92. – P. 341–346. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00114-005-0639-8>

Elias V.O., Simoneit B.R.T., Cardoso J.N. Even n-alkane predominances on the Amazon shelf and a Northeast Pacific hydrothermal system // *Naturwissenschaften*. – 1997. – V. 84. – P. 415–420. DOI: <https://doi.org/10.1007/s001140050421>

Engel M.H., Macko S.A. *Organic Geochemistry: Principles and Applications*. Springer science + Business media, New York, 1993, 861 p.

Grimalt J., Albaiges J. Sources and occurrence of C-12-C-22 normal-alkane distributions with even carbon-number preference in sedimentary environments // *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. – 1987. – V. 51. – P. 1379–1384. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90322-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90322-X)

Hachikubo A., Yamazaki R., Kita M., Krylov A. Gas Analysis. In: Operation Report of Multi-phase Gas Hydrate Project III 2016 (MHP III-16), R/V G.U. Vereschagin Cruise, VER-16-03, Environmental and Energy Resources Research Center, Kitami Institute of Technology, Kitami, H. Minami, H. Shoji, O. Khlystov, M. De Batist, N. Takahashi and A.P. Fedotov (Eds), 2017. P. 124-130.

Jiang Ch., Alexander R., Kagi R.I., Murray A.P. Origin of perylene in ancient sediments and its geological significance // *Organic Geochemistry*. – 2000. – V. 31. – P. 1545–1559. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00074-7](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00074-7)

Marynowski L., Smolarek J., Bechtel A., Philippe M., Kurkiewicz S., Simoneit B. R.T. Perylene as an indicator of conifer fossil wood degradation by wood-degrading fungi // *Organic Geochemistry*. – 2013. – V. 59. – P. 143–151. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2013.04.006>

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. DOI: [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(93\)90100-P](https://doi.org/10.1016/0146-6380(93)90100-P)

Minami H., Shoji H., Khlystov O., De Batist M., Takahashi N., Fedotov A.P. Operation Report of Multi-phase Gas Hydrate Project III 2016 (MHPIII-16), R/V G.U. Vereschagin Cruise, VER-16-03, Environmental and Energy Resources Research Center, Kitami Institute of Technology, Kitami, 2017. 143 p.

Minami H., Hachikubo A., Yamashita S., Sakagami H., Kasashima R., Konishi M., Shoji H., Takahashi N., Pogodaeva T., Krylov A., Khabuev A., Kazakov A., Batist M., Naudts L., Chensky A., Gubin N., Khlystov O. Hydrogen and oxygen isotopic anomalies in pore waters suggesting clay mineral dehydration at gas hydrate-bearing Kedr mud volcano, southern Lake Baikal, Russia // *Geo-marine Letters*. – 2018. – 13 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00367-018-0542-x>

Pancost R.D., Damsté J.S.S., De Lint S., Van der Maarel M. J. E. C., Gottschal J. C. and Medinaut Shipboard Scientific Party. Biomarker evidence for widespread anaerobic methane oxidation in Mediterranean sediments by a consortium of methanogenic archaea and bacteria // *Applied and Environmental Microbiology*. – 2000. – Mar. 2000. – P. 1126–1132. DOI: <https://doi.org/10.1128/AEM.66.3.1126-1132.2000>

Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. *The Biomarker Guide*. Cambridge University

Press, Cambridge, 2005. 1155 p.

Prahl F.G., Hayes J.M., Xie T.M. Diploptene: an indicator of terrigenous organic carbon in Washington coastal sediments // *Limnology and Oceanography*. – 1992. – V. 37. – P. 1290–1300. DOI: <https://doi.org/10.4319/lo.1992.37.6.1290>

Sakagami H., Takahashi N., Hachikubo A. Molecular and isotopic composition of hydrate-bound and dissolved gases in the southern basin of Lake Baikal, based on an improved headspace gas method // *Geo-Marine Letters*. – 2012. – V. 32. – P. 465–472. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00367-012-0294-y>

Samuel O.J., Kildahl-Andersen G., Nytoft H.P., Johansen J.E., Jones M. Novel tricyclic and tetracyclic terpanes in Tertiary deltaic oils: structural identification, origin and application to petroleum correlation // *Organic Geochemistry*. – 2010. – V. 41. – P. 1326–1337. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2010.10.002>

Seifert W.K., Moldovan J.M. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1978. – V. 42. – P. 77–95. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(78\)90219-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(78)90219-3)

Sessions A.L., Zhanga L., Welander P.V., Doughty D., Summons R.E., Newman D.K. Identification and quantification of polyfunctionalized hopanoids by high temperature gas chromatography–mass spectrometry // *Organic Geochemistry*. – 2013. – V. 56. – P. 120–130. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.12.009>

Simoneit B.R.T., Chester R., Eglinton G. Biogenic lipids from particulates from the lower atmosphere over the eastern Atlantic // *Nature*. – 1977. – V. 267. – P. 682–685. DOI: <https://doi.org/10.1038/267682a0>

Thiel V., Peckmann J., Seifert R., Wehrung P., Reitner J., Michaelis W. Highly isotopically depleted isoprenoids: molecular markers for ancient methane venting // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1999. – V. 63. – № 23/24. – P. 3959–3966. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00177-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00177-5)

Venkatesan M.I. Occurrence and Possible Sources of Perylene in Marine Sediments—a Review // *Marine Chemistry*. – 1988. – V. 25. – P. 1–27. DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(88\)90011-4](https://doi.org/10.1016/0304-4203(88)90011-4)

Wakeham S.G., Canuel E.A. Biogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the San Joaquin River in California (USA), and current paradigms on their formation // *Environment Science & Pollution Research*. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5402-x>

Morgunova I.P., Semenov P.B.

All-Russia Research Institute for Geology and Mineral Resources of the World named after I.S. Gramberg (VNIOkeangeologia named after I.S. Gramberg), St. Petersburg, Russia

Krylov A.A.

All-Russia Research Institute for Geology and Mineral Resources of the World named after I.S. Gramberg (VNIOkeangeologia named after I.S. Gramberg); Saint Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia

Kursheva A.V.

All-Russia Research Institute for Geology and Mineral Resources of the World named after I.S. Gramberg (VNIOkeangeologia named after I.S. Gramberg), St. Petersburg, Russia

Litvinenko I.V.

All-Russia Research Institute for Geology and Mineral Resources of the World named after I.S. Gramberg (VNIOkeangeologia named after I.S. Gramberg); Saint Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia

Malyshev S.A.

All-Russia Research Institute for Geology and Mineral Resources of the World named after I.S. Gramberg (VNIOkeangeologia named after I.S. Gramberg), St. Petersburg, Russia

Minami H., Hachikubo A.

Kitami Institute of Technology, Kitami, Hokkaido, Japan

Zemskaya T.I., Khlystov O.M.

Limnological Institute, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia
inik@list.ru

HYDROCARBON MOLECULAR MARKERS IN BOTTOM SEDIMENTS OF FOCUSED FLUID DISCHARGE ZONES OF LAKE BAIKAL

The detailed research of the dispersed organic matter of Lake Baikal bottom sediments including analysis of hydrocarbon molecular markers – n-alkanes, isoprenoids, terpanes and polycyclic aromatic hydrocarbons has been carried out. The distribution of homologues of n-alkanes and their ratios in bottom sediments of the Posol bank-2, where mud breccias, gas-hydrates (bottom stations St1GT3, St1GT8) and authigenic carbonates (St1GT3) were detected, has shown an input of the highly transformed organic matter to the surface sediments likely due to the erosion and redeposition of sediments of the last glacial maximum extension age. Molecular composition of dispersed organic matter of the Ostrov site sediments (St3GC4) attested to the normal type of deposition not influenced by migration processes. Increased values of C12-C21 n-alkanes with an even maximum at C16 have been detected in sediments of station St18GC6 collected near the thermogenic methane seep (Kedr mud volcano), and together with the presence of the low transformed hopane structures (hop-17(21)-enes and hop-13(18)-enes) can testify to the methanotrophic and concomitant chemoorganotrophic microorganisms development in sediments.

Keywords: dispersed organic matter, bottom sediments, hydrocarbon molecular markers, gas-hydrates, methane, focused fluid discharge, mud volcano, Lake Baikal.

References

Abrams M.A. Significance of hydrocarbon seepage relative to sub-surface petroleum generation and entrapment // Marine and Petroleum Geology, 2005, vol. 22, p. 457–478. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2004.08.003>

Bidoglio G., Stumm W. Chemistry of Aquatic Systems: Local and Global Perspectives. Springer Netherlands, 1994, 534 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-94-017-1024-4>

Brincat D., Yamada K., Ishiwatari R., Uemura H., Naraoka H. Molecular-isotopic stratigraphy of long-chain n-alkanes in Lake Baikal Holocene and glacial age sediments // Organic Geochemistry, 2000, vol. 31, p. 287–294. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(99\)00164-3](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(99)00164-3)

Colman S.M., Karabanov E.B., Williams D.F., Hearn Jr., P.P., King J.W., Orem W.H. Lake

Baikal paleoclimate project, southeastern Siberia: initial dating and paleoenvironmental results // International Project on Paleolimnology and Late Cenozoic Climate Newsletter, 1992, vol. 6, p. 30–39.

Eglinton G., Hamilton R.J. Leaf epicuticular waxes // *Science*, 1967, vol. 56, p. 1322–1335.

Ekpo B.O., Oyo-Ita O.E., Wehner H. Even-n-alkane/alkene predominances in surface sediments from the Calabar River, SE Niger Delta, Nigeria // *Naturwissenschaften*, 2005, vol. 92, p. 341–346. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00114-005-0639-8>

Elias V.O., Simoneit B.R.T., Cardoso J.N. Even n-alkane predominances on the Amazon shelf and a Northeast Pacific hydrothermal system // *Naturwissenschaften*, 1997, vol. 84, p. 415–420. DOI: <https://doi.org/10.1007/s001140050421>

Engel, M.H., Macko, S.A. *Organic Geochemistry: Principles and Applications*. Springer science + Business media, New York, 1993, 861 p.

Grimalt J., Albaiges J. Sources and occurrence of C-12-C-22 normal-alkane distributions with even carbon-number preference in sedimentary environments // *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1987, vol. 51, p. 1379–1384. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90322-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90322-X)

Hachikubo A., Yamazaki R., Kita M., Krylov A. Gas Analysis. In: Operation Report of Multi-phase Gas Hydrate Project III 2016 (MHP III-16), R/V G.U. Vereschagin Cruise, VER-16-03, Environmental and Energy Resources Research Center, Kitami Institute of Technology, Kitami, H. Minami, H. Shoji, O. Khlystov, M. De Batist, N. Takahashi and A.P. Fedotov (Eds), 2017, p. 124–130.

Jiang Ch., Alexander R., Kagi R.I., Murray A.P. Origin of perylene in ancient sediments and its geological significance // *Organic Geochemistry*, 2000, vol. 31, p. 1545–1559. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00074-7](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00074-7)

Khlystov O.M., Minami Kh., Khachikubo A., Yamashita S., De Batist M., Nauds L., Khabuev A.V., Chenskiy A.G., Gubin N.A., Vorob'eva S.S. *Vozrast gryazevoy brekchii gryazevykh vulkanov Akademicheskogo khrebtâ ozera Baykal* [Age of mud breccias from mud volcanoes in Academician Ridge, Lake Baikal]. *Geodinamika i tektonofizika*, 2017, vol. 8, no 4, p. 923–932.

Marynowski L., Smolarek J., Bechtel A., Philippe M., Kurkiewicz S., Simoneit B.R.T. Perylene as an indicator of conifer fossil wood degradation by wood-degrading fungi // *Organic Geochemistry*, 2013, vol. 59, p. 143–151. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2013.04.006>

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, p. 867–900. DOI: [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(93\)90100-P](https://doi.org/10.1016/0146-6380(93)90100-P)

Minami H., Hachikubo A., Yamashita S., Sakagami H., Kasashima R., Konishi M., Shoji H., Takahashi N., Pogodaeva T., Krylov A., Khabuev A., Kazakov A., Batist M., Naudts L., Chensky A., Gubin N., Khlystov O. Hydrogen and oxygen isotopic anomalies in pore waters suggesting clay mineral dehydration at gas hydrate-bearing Kedr mud volcano, southern Lake Baikal, Russia // *Geo-marine Letters*, 2018, 13 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00367-018-0542-x>

Minami H., Shoji H., Khlystov O., De Batist M., Takahashi N., Fedotov A.P. Operation Report of Multi-phase Gas Hydrate Project III 2016 (MHP III-16), R/V G.U. Vereschagin Cruise, VER-16-03, Environmental and Energy Resources Research Center, Kitami Institute of Technology, Kitami, 2017, 143 p.

Pancost R.D., Damsté J.S.S., De Lint S., Van der Maarel M.J.E.C., Gottschal J.C. and Medinaut Shipboard Scientific Party. Biomarker evidence for widespread anaerobic methane oxidation in Mediterranean sediments by a consortium of methanogenic archaea and bacteria // *Applied and Environmental Microbiology*, 2000, Mar. 2000, p. 1126–1132. DOI: <https://doi.org/10.1128/AEM.66.3.1126-1132.2000>

Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M. *The Biomarker Guide*. Cambridge University Press, Cambridge, 2005, 1155 p.

Petrova V.I., Batova G.I., Kursheva A.V., Litvinenko I.V., Morgunova I.P., Rusinovich A.V. *Molekulyarnaya geokhimiya organicheskogo veshchestva i neftegazogeneratsionnyy potentsial verkhnepaleozoyskikh porod Predtaymyrskoy zony podnyatiy* [Molecular geochemistry of organic

matter and petroleum generation potential of the Upper Paleozoic rocks belonging to the Pre-Taimyr uplift zone]. *Neftegazovaya Geologiya. Teoriya I Praktika*, 2018, vol. 13, no. 3, available at: http://www.ngtp.ru/rub/1/23_2018.pdf. DOI: https://doi.org/10.17353/2070-5379/23_2018

Prahl F.G., Hayes J.M., Xie T.M. Diploptene: an indicator of terrigenous organic carbon in Washington coastal sediments // *Limnology and Oceanography*, 1992, vol. 37, p. 1290–1300. DOI: <https://doi.org/10.4319/lo.1992.37.6.1290>

Sakagami H., Takahashi N., Hachikubo A. Molecular and isotopic composition of hydrate-bound and dissolved gases in the southern basin of Lake Baikal, based on an improved headspace gas method // *Geo-Marine Letters*, 2012, vol. 32, p. 465–472. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00367-012-0294-y>

Samuel O.J., Kildahl-Andersen G., Nytoft H.P., Johansen J.E., Jones M. Novel tricyclic and tetracyclic terpanes in Tertiary deltaic oils: structural identification, origin and application to petroleum correlation // *Organic Geochemistry*, 2010, vol. 41, p. 1326–1337. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2010.10.002>

Seifert W.K., Moldovan J.M. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1978, vol. 42, p. 77–95. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(78\)90219-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(78)90219-3)

Sessions A.L., Zhanga L., Welander P.V., Doughty D., Summons R.E., Newman D.K. Identification and quantification of polyfunctionalized hopanoids by high temperature gas chromatography–mass spectrometry // *Organic Geochemistry*, 2013, vol. 56, p. 120–130. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.12.009>

Simoneit B.R.T., Chester R., Eglinton G. Biogenic lipids from particulates from the lower atmosphere over the eastern Atlantic // *Nature*, 1977, vol. 267, p. 682–685. DOI: <https://doi.org/10.1038/267682a0>

Thiel V., Peckmann J., Seifert R., Wehrung P., Reitner J., Michaelis W. Highly isotopically depleted isoprenoids: molecular markers for ancient methane venting // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, vol. 63, no 23/24, p. 3959–3966. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00177-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00177-5)

Venkatesan M.I. Occurrence and Possible Sources of Perylene in Marine Sediments—a Review // *Marine Chemistry*, 1988, vol. 25, p. 1–27. DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(88\)90011-4](https://doi.org/10.1016/0304-4203(88)90011-4)

Vologina E.G., Shturm M., Vorob'eva S.S., Granina L.Z., Toshchakov S.Yu. *Osobennosti osadkonakopleniya v ozere Baykal v golotsene* [Character of sedimentation in Lake Baikal in the Holocene]. *Geologia i geofizika*, 2003, vol. 44, no 5, p. 407–421.

Wakeham S.G., Canuel E.A. Biogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the San Joaquin River in California (USA), and current paradigms on their formation // *Environment Science & Pollution Research*. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5402-x>

© Моргунова И.П., Семенов П.Б., Крылов А.А., Куршева А.В., Литвиненко И.В., Малышев С.А., Минами Х., Хачикубо А., Земская Т.И., Хлыстов О.М., 2018