

ХАРАКТЕРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОГО СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ОСАДКОВ МОРЯ ЛАПТЕВЫХ В РАЙОНАХ АНОМАЛЬНОГО ВЫБРОСА МЕТАНА

А.А. Гринько¹, И.В. Гончаров^{2,1}, Н.Е. Шахова¹, О. Густафссон³, Н.В. Обласов²,
Е.А. Романкевич⁴, А.Г. Зарубин¹, Р.С. Кашапов², Д.В. Черных⁵, Е.В. Гершелис¹,
О.В. Дударев⁵, А.К. Мазуров¹, И.П. Семилетов^{1,5}

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

² ОАО «ТомскНИПИнефть», 634027, Томск, просп. Мира, 72, Россия

³ Stockholm University, Department of Environmental Science and Analytical Chemistry Bolin Centre for Climate Research, Stockholm, Sweden

⁴ Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, 117997, Москва, Нахимовский просп., 36, Россия

⁵ Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, 690041, Владивосток, ул. Балтийская, 43, Россия

Представлены результаты исследования молекулярного состава органического вещества (ОВ) донных осадков моря Лаптевых методами хромато-масс-спектрометрии, изотопной хромато-масс-спектрометрии, пиролитического анализа Rock-Eval. В составе ОВ установлены соединения, характеризующие значительный вклад терригенной составляющей ОВ на всех станциях пробоотбора, и обнаружены соединения, являющиеся биомаркерами метанотрофных микроорганизмов. На станциях с зарегистрированным массивным выбросом пузырькового метана выявлена положительная корреляция между содержанием исследованных биомаркеров относительно содержания пелита и общего органического углерода. Так, например, среднее содержание C₃₀ гопанов на «метановых» станциях в 2 раза выше, чем на «фоновых». Средняя концентрация C₃₂ αβ-гопанов в местах метановых сипов выше в 1.5 раза по сравнению с фоновыми станциями. Обнаружено увеличение содержания C₃₀ αβ-гопана (примерно в 1.5 раза выше на сиповых станциях по сравнению с фоновыми) при уменьшении значения моретанового индекса относительно C₃₁ гопанового индекса, что, на наш взгляд, может быть объяснено подтоком ОВ нефтяного происхождения. Наличие бифенила, который является типично нефтяным продуктом, усиливает наше предположение о миграционной природе нефтяных углеводородов в районе исследований. Обнаруженные в составе осадков тритерпеноиды, являющиеся составными звеньями цепочки диагенетического преобразования ОВ бактериального происхождения в районах массивного выброса метана, свидетельствуют, что процесс эмиссии метана идет уже длительное время. Мы полагаем, что в местах выхода метана происходит интенсивная деятельность консорциума метанотрофов и сульфатредукторов.

Метановые эмиссии, органическое вещество, донные осадки, гопаноиды, метанотрофы, Арктика, море Лаптевых.

ORGANIC MATTER OF SEDIMENTS IN AREAS OF INTENSE METHANE RELEASE IN THE LAPTEV SEA: MOLECULAR-COMPOSITION SPECIFICS

A.A. Grin'ko, I.V. Goncharov, N.E. Shakhova, Ö. Gustafsson, N.V. Oblasov, E.A. Romankevich, A.G. Zarubin,
R.S. Kashapov, D.V. Chernykh, E.V. Gershelis, O.V. Dudarev, A.K. Mazurov, and I.P. Semiletov

We present results of study of the molecular composition of organic matter (OM) in the bottom sediments of the Laptev Sea by gas chromatography–mass spectrometry, isotope gas chromatography–mass spectrometry, and Rock-Eval pyrolytic analysis. The OM of all collected sediment samples shows a significant terrigenous contribution. Compounds that are biomarkers of methanotrophic microorganisms are also found. A positive correlation between the contents of the studied biomarkers and the contents of pelite and total organic carbon is observed at the sites with documented intense methane bubbling. For example, the average content of C₃₀ hopanes at the “methane” stations is twice higher than that at the “background” ones. The average content of C₃₂ αβ-hopanes in sediment samples from the methane seepage area is 1.5 times higher than that at the background stations. We suggest that the increased C₃₀ αβ-hopane content (~1.5 times higher within the methane seepage area) and the decreased moretane index relative to the C₃₁ hopane index are due to the inflow of OM of petroleum origin. The presence of biphenyl in sediments indicates its petroleum origin, which supports our assumption of the migratory nature of petroleum hydrocarbons in the methane seepage area. Triterpenoids found in the sediment OM indicate diagenetic bacterial transformation of OM in the methane seepage areas, which shows that methane has been released for a long time. We assume the intense activity of the consortium of methanotrophs and sulfate reducers in the methane seepage areas.

Methane emissions, organic matter, bottom sediments, hopanoids, methanotrophs, Arctic, Laptev Sea

ВВЕДЕНИЕ

Сибирский арктический шельф составляет половину шельфа всего Северного Ледовитого океана и содержит гигантские запасы углеводородных ресурсов [Gramberg et al., 1983; Конторович, 2013]. Настоящая работа сфокусирована на восточно-сибирском шельфе (ВСШ), поскольку именно на ВСШ существуют предпосылки для развития наиболее серьезных последствий, связанных с современными климатическими изменениями [Shakhova, Semiletov, 2009]. ВСШ является самым большим и мелководным шельфом Мирового океана, вся его площадь покрыта подводной мерзлотой, которая в последние 30 лет деградирует с удвоенной скоростью [Shakhova et al., 2017]. Кроме того, на ВСШ поступает большое количество материала терригенного происхождения, который интегрирует изменения, происходящие в гидрологическом и биогеохимическом циклах наземных экосистем в ответ на климатические изменения и деградацию наземной мерзлоты [Semiletov et al., 2000, 2011, 2012, 2013; Gustafsson et al., 2011; Vonk et al., 2012, 2014; Pugach et al., 2017]. Потепление этого района достигло самых высоких значений для Арктического региона [Luchin et al., 2002; Proshutinsky et al., 2012; Stroh et al., 2015]. Кроме того, на этом уникальном шельфе находится не только > 80 % существующей в мире подводной мерзлоты, но также и основная доля мелководных шельфовых газогидратов, стабильность которых зависит от термического состояния подводной мерзлоты [Romanovskii et al., 2005; Шахова и др., 2009а,б; Shakhova, Semiletov, 2009; Nicolsky, Shakhova, 2010; Shakhova et al., 2010a,b, 2014, 2015, 2017; Nicolsky et al., 2012]. Поскольку термическое состояние подводной мерзлоты в настоящее время приближается, а в отдельных регионах уже достигло точки таяния, это привело к мобилизации и вовлечению в современный биогеохимический цикл огромных количеств древнего органического углерода (ОУ) и увеличению эмиссии основных парниковых газов, CO_2 и CH_4 , в атмосферу региона [Шахова и др., 2010; Shakhova et al., 2010ab, 2014, 2015; Anderson et al., 2011; Semiletov et al., 2012; Pipko et al., 2011, 2017; Сергиенко и др., 2012]. В мощных донных отложениях ВСШ, достигающих 15—20 км, заключено огромное количество ОУ, которое на много порядков превышает запасы ОУ на суше [Романкевич, Ветров, 2001; Vetrov, Romankevich, 2004; Macdonald et al., 2008], которые могут быть включены в современный биогеохимический (сезонно-талый слой) цикл, вследствие деградации верхнего слоя мерзлоты. Поэтому вовлечение даже малой доли законсервированного в мерзлоте ОУ в биогеохимический цикл может привести к непредсказуемым экологическим и климатическим последствиям [Semiletov et al., 1996, 2004; Семилетов, 1999; Шахова и др., 2009а,б, 2010; Shakhova, Semiletov, 2009; Vonk et al., 2012, 2014]. В ряде последних работ показано, что окисление эрозионного ОУ является основным источником CO_2 и подкисления (ацидификации) вод ВСШ [Semiletov et al., 2016], а основным источником CH_4 является его разгрузка из донных отложений в водную толщу—атмосферу вследствие деградации подводной мерзлоты [Shakhova et al., 2010a,b, 2014, 2015, 2017; Leifer et al., 2017]. В качестве наиболее реального кандидата для объяснения массивных пузырьковых выбросов CH_4 из донных осадков (до сотен граммов с квадратного метра в сутки, [Shakhova et al., 2015; Leifer et al., 2017]) в водную толщу и атмосферу рассматривается дестабилизация газовых гидратов, состояние которых контролируется состоянием подводной мерзлоты [Shakhova et al., 2010a,b, 2015, 2017]. Для понимания природы пузырькового CH_4 были выполнены первые исследования его изотопного состава [Sapart et al., 2017], которых оказалось недостаточно для однозначного толкования его происхождения. Очевидно, что для решения такой фундаментальной задачи требуются комплексные исследования, направленные на изучение качественного и количественного состава ОУ донных отложений, степени их биогеохимической трансформации в районах массивных выбросов и за их пределами.

Целью настоящей работы является изучение и выявление характерных особенностей состава органического вещества донных осадков моря Лаптевых в районах массивного выброса метана и за их пределами. В данной работе современные донные отложения в наиболее исследованной части ВСШ — в море Лаптевых — рассматриваются в качестве накопителей сигналов различных процессов, определяющих трансформацию состава ОУ, которые характеризуют условия седиментации [van Dongen et al., 2008; Cooke et al., 2009; Semiletov et al., 2012; Tesi et al., 2014; Vonk et al., 2014; Xiao et al., 2015; Selver et al., 2015; Bröder et al., 2016a,b; Дударев и др., 2016; Панова и др., 2017; Семилетов и др., 2017]. Предполагается, что использование биомаркеров различных типов позволит приблизиться к пониманию геохимических процессов, которые непосредственно связаны в районе исследований с эмиссией CH_4 из донных отложений в водную толщу и атмосферу, что в конечном итоге необходимо для выявления основных источников CH_4 , их качественной и количественной оценки.

ИССЛЕДУЕМАЯ ОБЛАСТЬ

Море Лаптевых площадью 500×10^3 км² со средней глубиной воды около 50 м [Jakobsson et al., 2008] принимает с речным стоком растворенный и взвешенный ОУ наземного происхождения с огромной территории водосбора крупнейших рек Восточной Сибири — Лены, Яны, Хатанги [Добровольский,

Залогин, 1982; Gustafsson et al., 2011; Semiletov et al., 2011, 2012]. В последние годы было установлено, что основным источником взвешенного ОУ на шельфе моря Лаптевых является эрозия берегового ледового комплекса [Grigoriev et al., 2004; Semiletov et al., 2011, 2013; Karlsson et al., 2011; Vonk et al., 2012, 2014], а не речной сток, как было принято считать раньше. Однако в аномальные годы [Charkin et al., 2011] и геологические эпохи [Tesi et al., 2016] во время высоких паводков из водосбора Лены (3 млн кв. км) может поступать взвешенный ОУ почвенного происхождения в больших количествах, что приведет к регистрации аномалии обеднения ОУ изотопом ^{13}C в поверхностных осадках к северо-западу от Новосибирских островов [Sanchez-Garcia et al., 2011].

Потепление климата в наиболее явной форме проявляется в Арктике, что подтверждается значительным ростом температуры воздуха, увеличением речного стока, сокращением площади ледового покрова [Semiletov et al., 2000; Luchin et al., 2002; МГЭИК, 2007]. На основе многолетних наблюдений [<http://rims.unh.edu/>] показано, что годовой расход р. Лена в период 1999—2008 гг. изменялся в пределах 457—716 км³, причем среднегодовой расход за этот период (583 км³) примерно на 11 % превышает среднегодовой расход за предшествующую декаду (1990—1999 гг.) [Semiletov et al., 2013], что привело к значительному потеплению прибрежных вод моря Лаптевых [Shakhova et al., 2014].

Море Лаптевых характеризуется низкими среднегодовыми температурами воды, изменяющимися от $-1.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ на севере до $-0.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ в юго-восточной части [Добровольский, Залогин, 1982], что объясняется отепляющим эффектом от речного стока и эффективным перемешиванием вод до дна [Shakhova et al., 2014], и проявляется в положительных летних температурах придонной воды и поверхностных донных осадках, включая пролив Дмитрия Лаптева в Восточно-Сибирском море [Shakhova, Semiletov, 2009]. Диффузия тепла и конвективное засоление донных осадков прибрежной зоны, которое характеризуется доминированием псаммитовой фракции, приводит к высоким скоростям деградации подводной мерзлоты и формированию сквозных таликов [Shakhova et al., 2017].

Море Лаптевых является частью континентальной окраины Евразии между п-вом Таймыр и Новосибирскими островами. С севера оно ограничено Евразийским океанским бассейном, вмещающим осевой хр. Гаккеля — крайнее звено мировой системы спрединговых хребтов, оканчивающееся у континентального склона моря Лаптевых [Имаев и др., 1990; Драчев, 2000]. Таким образом, это одно из немногих на Земле сочленений активной спрединговой оси с краем континента, имеющее первостепенное значение для изучения раскола континентов и зарождения океанов [Franke et al., 2001]. Неоднозначность и противоречивость представлений о геологическом строении Лаптевоморской плиты обусловлены чрезвычайно сложной разломной тектоникой [Леонов и др., 2007; Андиева, 2008]. Море Лаптевых представляет уникальное сочленение активной спрединговой оси (хр. Гаккеля) и континентальной окраины, важное для изучения раскола континентов. Современное понимание тектоники этого региона основывается на результатах морского многоканального сейсмопрофилирования, новейших гравиметрических данных и геологических исследований материкового обрамления. Структура шельфа представлена серией глубоких рифтов и высокостоящих блоков фундамента, образующих рифтовую систему. С запада на восток выделяются: Южно-Лаптевский рифтовый бассейн, Усть-Ленский рифт, Восточно-Лаптевский и Столбовской горсты, Бельковско-Святоносский и Анисинский рифты (рис. 1, б) [Драчев, 2000]. Осадочное заполнение рифтов подстилается гетерогенным складчатым фундаментом мезозойской консолидации [Андиева, 2008].

В связи с отсутствием глубокого бурения вещественный состав комплексов осадочного разреза моря Лаптевых может определяться лишь предположительно на основе особенностей сейсмозаписи и их сопоставления с данными по обрамлению и трансгрессивно-регрессивными событиями в Арктике [Леонов и др., 2007]. Можно предположить, что характерные особенности дизъюнктивной тектоники, детально изученные и заверенные глубоким колонковым бурением в прилегающей к морю Лаптевых Анабаро-Ленской зоне [Конторович и др., 2013], имеют схожие черты. В случае правоты этого предположения можно считать, что на шельфе моря Лаптевых, по аналогии с северной частью Анабаро-Ленской зоны, присутствуют разломы, пересекающие весь осадочный чехол и проникающие в мезозой. Возможно, эти разломы проникают глубже, что в какой-то мере может свидетельствовать в пользу гипотезы о глубинном источнике метана с аномально молодым радиоуглеродным возрастом [Spart et al., 2017], массивная разгрузка которого была документирована в северной части моря Лаптевых [Shakhova et al., 2015; Leifer et al., 2017]. Данные плотностного моделирования подтверждают, что осадочный чехол на шельфе моря Лаптевых залегает на мезозойском складчатом фундаменте [Андиева, 2008].

Изменение солёности воды определяется речным стоком и таянием морского льда, а также гидрометеорологическими факторами. Значения солёности изменяются в зимний период от 20—25 ‰ на юго-востоке до 34 ‰ в северных районах моря, летом вследствие усиливающего стока пресных вод солёность снижается до 5—10 ‰ и 30—32 ‰ соответственно [Добровольский, Залогин, 1982; Дударев, 2016; Pipko et al., 2017]. В работе [Semiletov et al., 2016] показано, что ареал распространения поверх-

ностных вод, распресненных р. Лена, который маркируется изохалиной 23, увеличился за период 2000—2012 гг. на 116 тыс. км² по сравнению с периодом 1932—2000 гг., что свидетельствует об устойчивом долговременном тренде потепления — роста расхода р. Лена, что впервые было показано для второй половины XX в. [Savelieva et al., 2000; Semiletov et al., 2000].

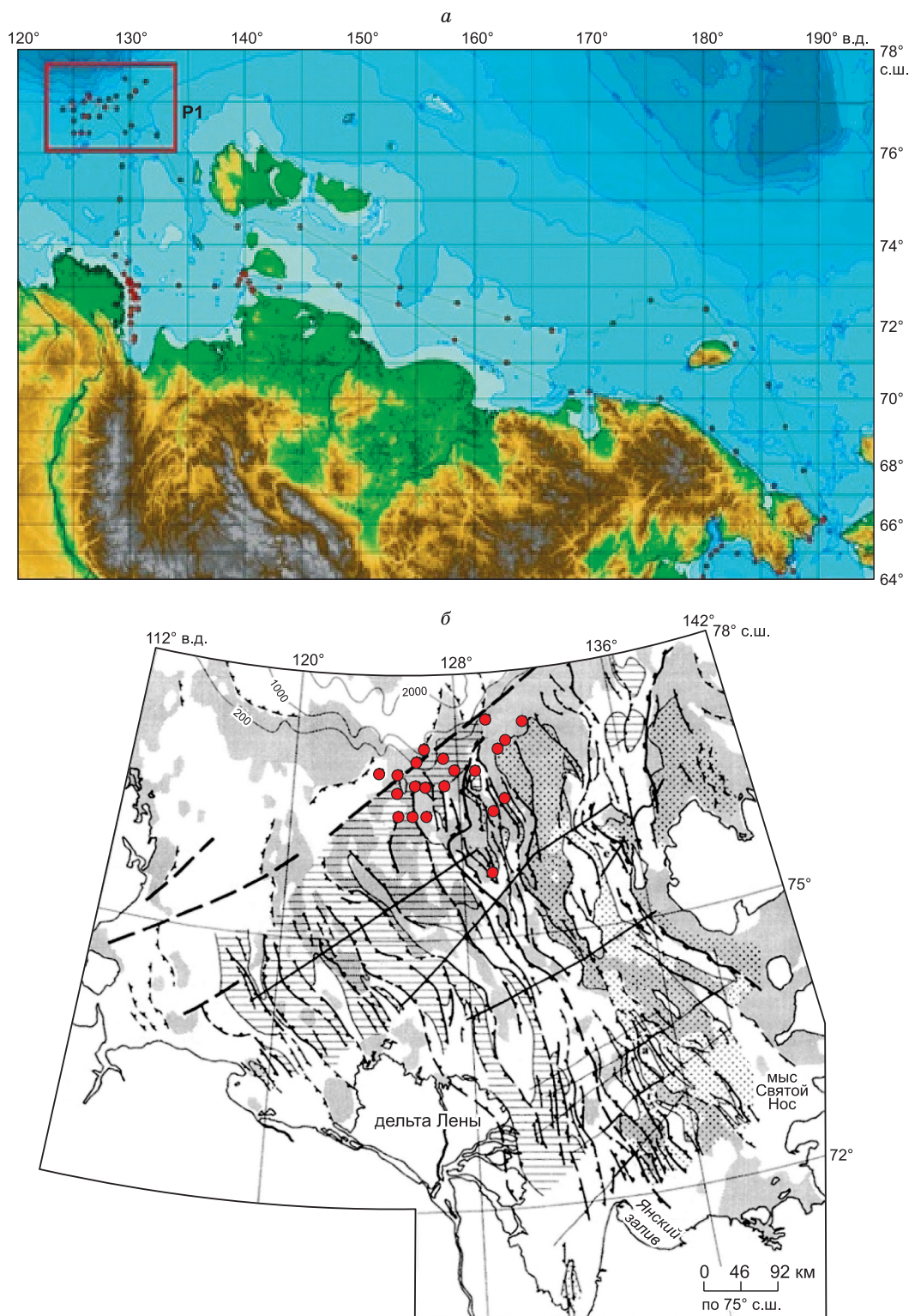


Рис. 1. Район исследований.

Полигон P1 в левом верхнем углу, обведен красной линией (а) [Shakhova et al., 2015], и станции исследуемого полигона, нанесенные на карту со структурной схемой рифтовой системы моря Лаптевых (б), по [Драчев, 2000].

Из вышеизложенного следует, что море Лаптевых является одним из районов, наиболее подверженных воздействию потепления климата и соответствующим изменениям в системе суша—криосфера—море.

Исследуемая в данной работе область представляет собой полигон, располагающийся в северной части моря Лаптевых (см. рис. 1) между 76.5—77.5° с.ш. и 121—132° в.д., общая площадь примерно 6400 км², полигон P1 [Shakhova et al., 2015]. Этот участок представляет собой внешний шельф, где пронозировалось таяние мерзлоты, и были обнаружены интенсивные выбросы пузырькового метана, связанные с дестабилизацией субаквальной мерзлоты [Shakhova et al., 2015, 2017]. Содержание органического вещества в исследуемом полигоне характеризуется как относительно высокое для Арктического региона (более 0.5 % в среднем) [Tissot, Welte, 1984; Fahl, Stein, 1997; Vetrov, Romankevich, 2004]. Наиболее полная карта распределения ОУ в поверхностных осадках моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря приведена в работе [Shakhova et al., 2015], а для исследуемого полигона показана в электронном приложении на рис. S10*.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Отбор проб. Пробы современных донных осадков, положенных в основу данных исследований (табл. 1), были отобраны сотрудниками лаборатории арктических исследований ТОИ ДВО РАН в северной части моря Лаптевых в рамках морской научно-исследовательской экспедиции в 2011 г. (НИС

Таблица 1. Координаты, глубина станций отбора образцов и степень диагенетической преобразованности осадков¹

№ станции	Координаты станций, град.				Глубина, м		ИДЗ	Pr/C ₁₇	Phy/C ₁₈	T _{max} , °C
	Начало		Конец		Эхолот	СТД				
	с.ш.	в.д.	с.ш.	в.д.						
20	76.554	130.136	76.556	130.133	60.0	60	0.44	0.29	0.30	339
21	77.210	130.471	77.212	130.477	65.6	67	0.42	0.34	0.37	341
22	77.440	129.550	77.442	129.555	85.0	86	0.36	0.26	0.22	344
23	77.383	131.398	77.386	131.402	67.0	68	0.42	0.25	0.19	335
25	77.101	130.007	77.103	130.013	60.0	60	0.44	0.27	0.22	340
28	77.000	125.985	76.997	125.990	91.3	92	0.38	0.24	0.16	344
29	76.736	125.905	76.732	125.910	67.3	68	0.43	0.23	0.21	341
30	76.392	125.755	76.388	125.754	50.0	50	0.43	0.25	0.14	335
32	77.029	127.289	77.029	127.289	74.0	74	0.42	0.14	0.21	336
33	76.721	127.309	76.720	127.313	65.0	66	0.45	0.28	0.16	332
34	76.720	126.396	76.720	126.401	66.0	67	0.41	0.18	0.14	338
35	76.392	126.423	76.393	126.431	49.0	49	0.41	0.55	0.32	340
36	76.398	125.051	76.397	125.057	62.0	62	0.42	0.43	0.18	347
37	76.648	125.048	76.648	125.055	70.0	69	0.42	0.42	0.26	334
38	76.859	125.047	76.856	125.047	86.0	86	0.40	0.41	0.30	343
40	76.867	124.134	76.863	124.135	103.0	103	0.42	0.47	0.24	344
43	77.143	126.368	77.140	126.366	651.0	651	0.34	0.34	0.26	362
44	76.896	127.812	76.895	127.806	64.0	64	0.38	0.48	0.17	337
45	76.880	128.834	76.876	128.827	69.0	69	0.41	0.38	0.26	336
48	76.410	129.573	76.410	129.573	57.0	57	0.39	0.38	0.20	339
49	75.734	129.301	75.733	129.306	46.0	46	0.39	0.39	0.36	361

Примечание. ¹Степень диагенетической трансформации осадков определяется коэффициентами Pr/C₁₇, Phy/C₁₈, определенными с помощью хромато-масс-спектрометрического метода (ХМС) (Pr — пристан, Phy — фитан) и ИДЗ — индекса диагенетической зрелости, определенного пиролитическим методом Rock-Eval.

ИДЗ равен отношению количества пиролитических углеводородов, выделившихся до 380 °C к суммарному количеству углеводородов [Меленевский и др., 2017].

СТД — океанографический зонд для измерения глубины.

T_{max} — температура максимальной скорости генерации углеводородов при пиролизе методом Rock-Eval.

* http://sibran.ru/journals/Supplementary_tables_figures.pdf

«Академик М.А. Лаврентьев») [Сергиенко и др., 2012]. В качестве технических средств пробоотбора использовались дночерпатель Van Veen и прямоточная гравитационная трубка. Интервал отбора всех проб составил 0—5 см. Хранились образцы в замороженном виде. Полигон P1, на котором отбирались образцы во время экспедиции, показан на рис. 1 в левом верхнем углу.

Отобранные образцы на время исследований хранили в лаборатории в замороженном виде.

Пробоподготовка. Образцы размораживали при комнатной температуре в течение суток и затем гомогенизировали, далее доводили до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 45 °С. Экстрагирование образцов донных осадков (выделение битумоида) проводили хлороформом в аппарате Сокслета в течение 14 ч. Затем экстракты концентрировали на роторном испарителе и сушили до постоянного веса.

Пиролитический анализ Rock-Eval. Общее содержание органического углерода, содержание минерального углерода, содержание легколетучих органических соединений (пик S1, см. рис. S1), количество продуктов деструкции протокерогена (пик S2, см. рис. S1) в осадках определяли на пиролизаторе Rock-Eval 6 Turbo VINCI Technologies. Температурная программа: старт нагрева образца 300 °С, выдержка 3 мин, далее нагрев до 650 °С со скоростью 25 °С/мин.

Хромато-масс-спектрометрический анализ экстрактов. Полученные экстракты исследовали методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС) на приборе SCION 436 GC TQ фирмы «Bruker» с использованием кварцевой капиллярной колонки HP-5MS (длина 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина пленки 0.25 мкм). Условия анализа: температура испарителя 300 °С, температурная программа: начальная температура 40 °С, нагрев 5 °С/мин до 150 °С, далее 3 °С/мин до 310 °С и выдержка при 310 °С — 20 мин. Скорость газа-носителя (гелий) 1.1 мл/мин, объем вводимой пробы 1 мкл (растворитель — гексан). Измерения проводились как по полному ионному току, так и по выбранным ионам (в режимах Scan и SIM), а также в режиме MS-MS на приборе GC-MS Agilent 7890B (GC) — Agilent Q-TOF 7200 (MS) при той же температурной программе (колонка кварцевая капиллярная HP-1MS, длина 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина фазы 0.25 мкм) с вторичной ионизацией в ячейке соударения с азотом при энергии соударения 10 эВ для подтверждения идентификации отдельных соединений (рис. S3). Дополнительно на хромато-масс-спектрометре SCION 436 GC TQ также для подтверждения результатов идентификации отдельных соединений снимали хроматограммы образцов в режиме MRM (multiple reaction monitoring) (рис. S4) с вторичной ионизацией в ячейке соударения с аргоном (энергия соударения 10 эВ), контролировали переходы $M^+ = 410$ а.е.м. \rightarrow 191, 189, 121, 367 [Shiojima et al., 1992; Ageta et al., 1994].

Идентификация компонентов осуществлялась по масс-спектрометрическим библиотекам NIST 14, а также по детальному изучению масс-спектра осколочных и молекулярных ионов с использованием справочной литературы по масс-спектрометрии, ранее проанализированных в лаборатории образцов экстрактов пород и нефтей, а также стандартов, предоставленных фирмой «Chiron» (гопены).

Относительные концентрации компонентов определяли методом внутренней нормализации по полному ионному току (ПИС) делением площади исследуемого пика соединения на сумму площадей всех пиков. В случае малых площадей пиков и интерференции соседних пиков по ПИС, нормировку отдельных соединений (алкилбензолы, полиароматические углеводороды) проводили делением соответствующих площадей пиков масс-фрагментограммы соответствующего характерного иона (m/z 91 для алкилбензолов, m/z 154, 178, 202 для полиароматических углеводородов) на сумму всех пиков n -алканов по масс-фрагментограмме m/z 57. Воспроизводимость полученных результатов, рассчитанная из параллельных определений, не превышала 5 %.

Холостые опыты проводили для распознавания и устранения загрязнений, которые могли попасть в образцы в процессах отбора, хранения проб, операций экстракции и концентрирования [Grosjean, Logan, 2007; Silva et al., 2013]. В настоящем исследовании была исключена десульфуризация экстрактов, а содержание серы использовалось как дополнительный инструмент для описания образцов наряду с остальными биомаркерами. Кристаллы элементарной серы во многих образцах были хорошо видны в полученных экстрактах.

Изотопная масс-спектрометрия. Измерение изотопного состава органического углерода в образцах донных отложений проводили на изотопном масс-спектрометре DELTA V ADVANTAGE (производитель «Thermo Fisher Scientific»), соединенного с элементным анализатором Flash 2000 при помощи интерфейса ConFlo IV. Образцы донных отложений подвергались предварительной декарбонатизации соляной кислотой.

Для каждого анализируемого образца проводилось не менее трех параллельных измерений. Ошибка определения не превышала 0.20 ‰. Полученные значения изотопного состава углерода приведены в виде величины $\delta^{13}\text{C}$ относительно международного стандарта VPDB.

Достоверность результатов измерения контролировали по стандартам МАГАТЭ — NBS-22 с величиной $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -30.03$ ‰ и IAEA-CH-7 (полиэтилен) $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -32.15$ ‰.

Минералогический фракционный анализ. Размерный состав осадочного материала изучали на лазерном дифракционном анализаторе «Analysette 22 Fritsch». Для разнородных осадков с включениями песчаных частиц использовали комбинированный с лазерным анализатором метод классического водно-механического анализа [Петелин, 1961]. Литологическая (размерная) типизация осадочного вещества выполнялась на основе трехкомпонентной классификации Тихоокеанского океанологического института ДВО РАН по соотношению содержания фракций песка (от 1 до 0.1 мм), алевролита (от 0.1 до 0.01 мм) и пелита (< 0.01 мм) [Дударев и др., 2016].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблицах 1—3, S2, S3 приведены основные параметры, рассчитанные по данным хромато-масс-спектрометрического анализа, а также параметры, рассчитанные на основе данных пиролитического анализа Rock-Eval и изотопного анализа $\delta^{13}\text{C}$. Исходя из параметров ИДЗ, Pr/C₁₇, Ph/C₁₈ (см. табл. 1), K_i (табл. 2), образцы донных осадков характеризуются в целом невысокой степенью диагенетической преобразованности (высокие значения ИДЗ и относительно низкие Pr/C₁₇, Ph/C₁₈, K_i). Значения ИДЗ находятся в диапазоне от 0.34 до 0.44 и схожи с пограничными значениями этого индекса между кокколитовыми и сапропелевыми илами Черного моря [Меленевский и др., 2017]. Однако для образцов группы I, в которых наблюдается значительное преобладание терригенного сигнала, степень диагенетической зрелости, судя по приведенным коэффициентам выше.

Таблица 2. Геохимические коэффициенты и данные пиролитического анализа Rock-Eval донных осадков

№ образца	Геохимические коэффициенты, рассчитанные на основе ХМС данных						Параметры Rock-Eval					$\delta^{13}\text{C}$, ‰
	A/B	C/D	K _i	Pr/Phy	CPI	TAR	TOC, мас. %	мг/г			MinC, мас. %	
								S1	S2	HI		
20b ¹	0.55	3.05	0.29	2.61	8.04	1.85	1.01	0.23	0.82	81	0.18	-23.7
21m ¹	1.29	2.28	0.35	2.01	5.75	1.54	0.82	0.17	0.65	79	0.14	-24.1
22m	1.97	1.82	0.24	2.32	4.87	0.83	0.34	0.09	0.39	115	0.07	-24.4
23b	1.70	2.03	0.23	2.61	5.95	0.99	0.84	0.20	0.72	86	0.16	-24.3
25b	2.20	3.12	0.26	3.10	5.61	0.66	0.59	0.14	0.49	83	0.12	-24.3
28m	3.20	4.86	0.22	2.77	5.63	0.43	0.38	0.08	0.34	89	0.09	-24.5
29b	1.04	1.76	0.22	2.20	6.69	1.74	0.69	0.16	0.58	84	0.12	-25.2
30b	1.21	2.25	0.21	3.12	7.32	1.57	0.54	0.12	0.45	83	0.10	-23.8
32m	1.74	2.88	0.16	1.40	6.35	1.03	0.49	0.12	0.45	92	0.10	-24.4
33b	0.92	1.89	0.24	3.01	7.22	1.95	1.09	0.23	0.85	78	0.20	-23.2
34m	0.39	0.23	0.16	1.78	5.47	10.29	0.94	0.21	0.83	88	0.16	-23.4
35b	0.42	0.28	0.46	2.85	6.18	10.53	0.46	0.11	0.43	93	0.08	-23.0
36b	0.40	0.29	0.33	3.60	6.99	10.96	0.91	0.20	0.76	84	0.16	-24.5
37m	0.36	0.28	0.35	2.28	6.05	12.43	0.71	0.16	0.62	87	0.15	-24.6
38m	0.37	0.30	0.36	1.97	6.34	12.51	0.51	0.11	0.46	90	0.12	-24.6
40m	0.41	0.53	0.38	3.05	6.85	7.44	0.62	0.14	0.52	84	0.15	-24.2
43m	0.41	0.42	0.31	2.03	7.02	9.47	0.31	0.07	0.36	116	0.08	-25.2
44m	0.71	0.14	0.35	3.57	1.91	12.64	0.35	0.10	0.43	123	0.06	-25.5
45b	0.40	0.49	0.34	2.24	6.85	8.00	0.84	0.19	0.80	95	0.17	-24.5
48b	0.44	0.41	0.31	2.89	5.67	8.69	0.86	0.22	1.02	119	0.16	-24.3
49b	0.39	0.22	0.32	1.95	5.51	13.48	0.88	0.17	0.72	82	0.14	-24.9

Примечание. № образца соответствует номеру станции пробоотбора. ¹m — обозначение станции, в пределах которой зафиксирован метановый факел, b — обозначение станции отбора образца вне зоны метановых факелов. A/B — отношение суммы площадей пиков n-алканов по четной огибающей к сумме площадей пиков высокомолекулярных n-алканов — маркеров высшей наземной растительности по m/z 57 (см. рис. 2, a). C/D — отношение суммы площадей пиков низкомолекулярных n-алканов к сумме площадей пиков высокомолекулярных алканов по четной огибающей по m/z 57 (см. рис. 2, б). K_i = (Pr + Phy)/(nC₁₇ + nC₁₈). Pr/Phy — отношение пристана к фитану. CPI = 0.5[(C₂₅ + C₂₇ + C₂₉ + C₃₁ + C₃₃)/(C₂₄ + C₂₆ + C₂₈ + C₃₀ + C₃₂) + (C₂₅ + C₂₇ + C₂₉ + C₃₁ + C₃₃)/(C₂₆ + C₂₈ + C₃₀ + C₃₂ + C₃₄)]. TAR — (C₂₇ + C₂₉ + C₃₁)/(C₁₅ + C₁₇ + C₁₉). TOC — количество органического углерода, мас. %. S1 — количество легкокипящих органических соединений (вплоть до 300 °C), мг/г породы (рис. S1). S2 — количество летучих продуктов деструкции органического вещества, мг/г породы (рис. S1). HI — водородный индекс S2-100/TOC, мг продуктов деструкции/г органического углерода. MinC — содержание минерального углерода, мас. %.

Содержание общего органического углерода (ТОС) в образцах осадков на полигоне в целом невелико, что отражает низкую биопродуктивность моря Лаптевых [Vetrov, Romankevich, 2004], что, на наш взгляд, объясняется: 1) низкой прозрачностью вод, обусловленной высоким содержанием гуминовых кислот, поступающих с речным стоком [Пугач и др., 2015; Pugach et al., 2018], 2) невысокой долей ОУ наземного происхождения относительно лабильного ОУ морского происхождения вследствие удаленности от береговой линии [Tesi et al., 2014; Vonk et al., 2014; Bröder et al., 2016a,b], 3) собственно высокой лабильностью ОУ морского происхождения, доля которого доминирует в этой части моря Лаптевых [Семилетов, 1999; Semiletov et al., 2011, 2012]. С ростом содержания ТОС возрастает доля летучих органических веществ (пик S1) и доля деструктурируемых соединений выше 300 °С, которые относятся к классу биогеополимеров (протокероген) (пик S2) (рис. S1, S2).

Параметр HI характеризует водородонасыщенность органического вещества, отражает долю алифатической составляющей в структуре органического вещества (ОВ). Отдельные образцы характеризуются повышенными значениями индекса HI (выше 100, табл. 2), следовательно, их образование шло в более восстановительной среде. Значения $\delta^{13}\text{C}$ образцов донных осадков близки между собой и лежат в диапазоне $-23.0 \dots -24.9 \text{ ‰}$ и являются характерными значениями для исследуемого района внешнего шельфа [Tesi et al., 2014, 2016; Дударев и др., 2016]. Эти данные сопоставимы с данными $\delta^{13}\text{C}$, полученными для образцов, отобранных в устьях арктических рек (GRARs, Great Russian Arctic Rivers), в частности, в осадках, отобранных в устье р. Лена, значение составило $-25 \pm 0.1 \text{ ‰}$ [van Dongen et al., 2008; Semiletov et al., 2011; Feng et al., 2015], в образцах поверхностных осадков, отобранных в зал. Буор-Хая значения $\delta^{13}\text{C}$ находились в диапазоне $-25.3 \dots -27.5 \text{ ‰}$ [Семилетов, 1999; Karlsson et al., 2011]. Полученные нами значения находятся «на грани» значительного влияния притока терригенного углерода и смещены в сторону морской органики, так как в среднем $\delta^{13}\text{C}$ органического углерода терригенного происхождения имеют значения -25 ‰ , а диапазон, характерный для наземной органики, составляет от -25 до -30 ‰ [Галимов, 1982; Семилетов, 1999]. Относительное содержание *n*-алканов с разным числом атомов углерода в молекуле позволяет определить тип биопродукента и условия его fossilization [Петров, 1984; Tissot, Welte, 1984]. Для всех образцов характерно преобладание *n*-алканов, содержащих нечетное число атомов углерода в молекуле, являющихся общепризнанными маркерами высшей наземной растительности (рис. 2). Принято считать, что максимум в их распределении приходится на C_{27} , C_{29} , C_{31} [Eglinton et al., 1962; Smith et al., 2007; Volkman et al., 2015]. Также во всех образцах стоит отметить довольно высокое содержание C_{31} в составе высокомолекулярных *n*-алканов, являющегося маркером сфагнового мха, который произрастает в болотистых береговых заливах [Печорское море, 2003; Tesi et al., 2014].

Индекс нечетности CPI во всех образцах имеет высокие значения, что указывает на постоянное поступление в осадки свежего биогенного вещества с материка путем речного стока, например, индекс $\text{CPI} > 5$ характерен для современной высшей наземной растительности [Rieley et al., 1991; Hedges, Prah, 1993].

Алканы с четным числом атомов углерода присутствуют на хроматограммах наряду с нечетными *n*-алканами. Однако их происхождение

Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов (обр. № 49).

Показана схема расчета параметров A/B и C/D. а: А — сумма площадей пиков *n*-алканов по четной огибающей; В — сумма площадей пиков высокомолекулярных *n*-алканов, маркеров высшей наземной растительности, по нечетной огибающей — C_{23} , C_{25} , C_{27} , C_{29} , C_{31} , C_{33} , C_{35} , C_{37} . б: С — сумма площадей пиков низкомолекулярных *n*-алканов по четной огибающей C_{12} — C_{18} ; D — сумма площадей пиков высокомолекулярных *n*-алканов по четной огибающей C_{19} — C_{38} .

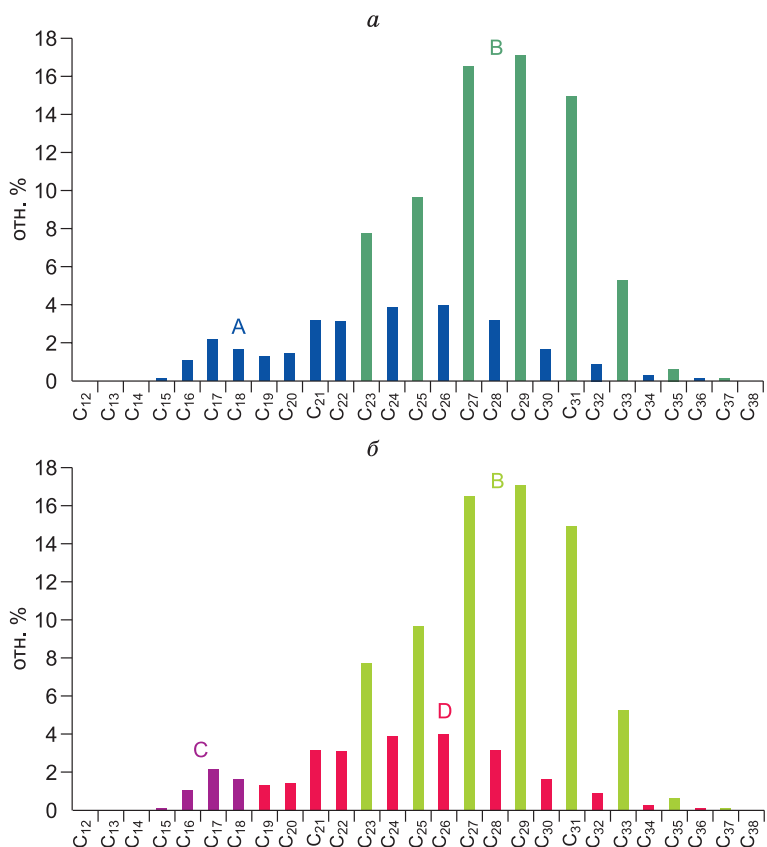


Таблица 3. Относительные концентрации ароматических углеводородов, сквалена и серы в донных осадках

№ образца	Концентрация компонента (отн. %) на сумму площадей пиков <i>n</i> -алканов по <i>m/z</i> 57					Концентрация компонента (отн. %) на сумму площадей всех пиков	
	Ab	Bp	Pn	Py	APn/Pn	S	Sq
	<i>m/z</i> 91	<i>m/z</i> 154	<i>m/z</i> 178	<i>m/z</i> 202	<i>m/z</i> (192+206)/178	<i>m/z</i> 64	<i>m/z</i> 69
20b	5.19	0.27	4.70	0.33	0.75	6.30	n.d
23b	5.41	0.43	1.67	0.52	0.80	3.40	0.01
25b	8.54	0.12	1.82	0.45	0.59	10.36	0.01
29b	6.21	0.01	1.33	0.21	0.52	21.80	n.d.
30b	3.63	0.20	0.78	0.22	0.57	7.05	»
33b	6.38	0.01	0.86	0.24	0.32	14.00	0.01
35b	1.59	n.d.	0.36	0.27	0.41	16.36	0.66
36b	1.59	»	0.41	0.37	0.54	27.70	1.80
45b	2.79	»	0.66	0.11	0.25	30.80	0.43
48b	2.32	»	0.49	0.10	0.53	24.60	n.d.
49b	1.46	»	0.36	0.10	0.75	15.45	»
Avb	4.10	0.17	1.22	0.27	0.55	16.17	0.49
21m	5.39	0.13	2.03	0.37	0.57	0.60	n.d.
22m	6.75	0.19	1.75	0.73	0.62	1.03	0.01
28m	7.42	0.26	1.24	0.36	0.59	16.17	n.d.
32m	6.91	0.37	0.78	0.31	0.40	24.31	»
34m	0.61	n.d.	0.14	0.14	0.48	30.06	0.42
37m	1.66	»	0.38	0.08	0.34	26.00	4.19
38m	1.54	»	0.35	0.10	0.66	33.20	1.29
40m	2.73	»	0.37	0.09	0.64	25.70	1.10
43m	2.24	»	0.41	0.10	0.54	23.20	1.78
44m	1.29	0.08	0.26	0.07	0.27	29.00	0.45
Avm	3.65	0.21	0.77	0.24	0.51	20.93	1.32

Примечание. Sq — сквален, S — элементарная сера (S₆+S₈); Ab — фенилалканы с незначительной примесью линейных *n*-алкилбензолов, Bp — бифенил, Pn — фенантрен, Py — пирен; APn/Pn — отношение содержания суммы метилфенантронов и диметилфенантронов к содержанию голаядерного фенантрена, n.d. — аналитический сигнал соединения отсутствует. Avb — средняя концентрация компонентов на станциях за пределами метановых эмиссий, Avm — средняя концентрация компонентов на станциях в зонах метановых эмиссий.

трудно объяснить однозначно, так как они могут отражать как вклад морской (фитопланктон) и бактериальной составляющей органического вещества, а также указывать на присутствие нефтяной составляющей ОВ [Петров, 1984; Peters et al., 2005], которая, в свою очередь, может быть обусловлена продуктами, поступившими из более глубоких горизонтов в результате восходящей миграции. На одной станции (№ 44, находящейся в зоне метанового факела) отмечено пониженное значение CPI (1.91), подобное соотношение характерно для нефтей, например, для *n*-алканов нефтей Norman Wells оно составляет 1—2 [Петров, 1984; Печорское море, 2003], а также для осадков устья р. Маккензи, где значения CPI составили от 1.8 до 2.7 вследствие петрогенного влияния, так как в бассейне этой реки находятся месторождения нефти и битумов [Yunker et al., 1993, 1995, 2002; Drenzek et al., 2007]. Также стоит отметить наличие бифенила в образцах станции № 44 (табл. 3), так как на станциях 34—49 он отсутствует. Поэтому вполне вероятно наличие углеводородного притока для этой станции. Дополнительными маркерами терригенного сигнала выступили идентифицированные в большинстве образцов ситостеролы, холестерол, небольшие количества стигмастерола (*m/z* 213) и олеанан (*m/z* 191), также происходящие от высшей наземной растительности [Tissot, Welte, 1984; van Dongen et al., 2008].

В составе осадков идентифицированы полиароматические углеводороды (ПАУ) в довольно больших количествах относительно *n*-алканов. Происхождение ПАУ может быть связано с миграцией нефтяных углеводородов, переносимых в том числе р. Лена, так как многочисленные выходы нефтенасыщенных пород на дневную поверхность отмечены по берегам рек Восточной Сибири и на береговой линии континента [Каширцев, 2003, 2004, 2013]. Однако удаленность района исследования от дельты Лены (свыше 450 км) может служить основанием считать этот речной фактор как незначимый. Положи-

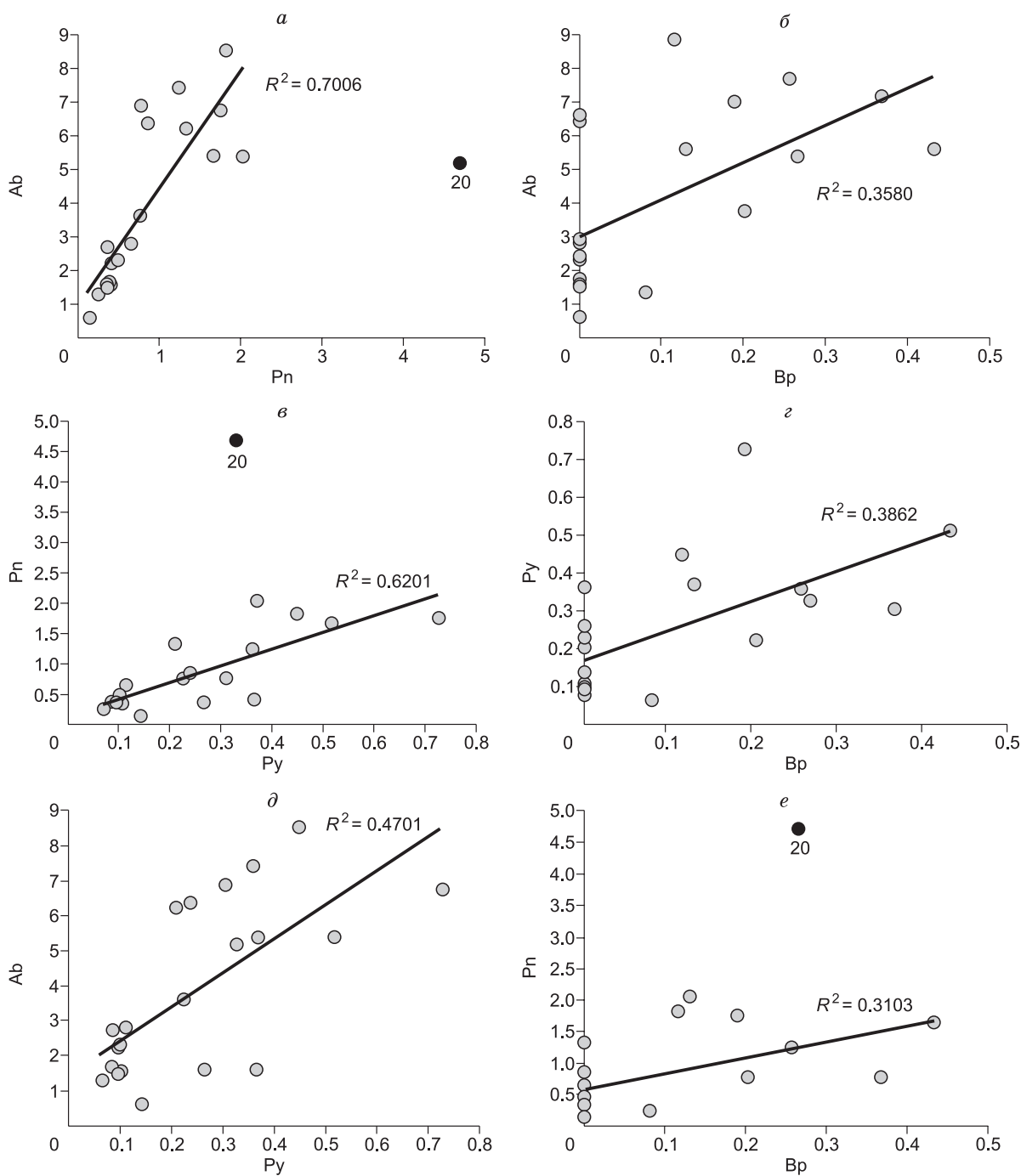


Рис. 3. Зависимость содержания ароматических углеводородов относительно друг друга по всей площади исследуемого полигона.

Из выявленных трендов выпадает образец станции № 20 (отмечен черным цветом).

тельные тренды этих соединений друг относительно друга по всей площади полигона независимо от наличия или отсутствия метанового факела (рис. 3) указывают на то, что они имеют один источник образования. С другой стороны, этот предварительный вывод неоднозначен, так как эти соединения могли также образоваться в результате деятельности морской биоты и циклизации полиненасыщенных жирных кислот в восстановительной морской обстановке [Гончаров, 1987; Fahl, Stein, 1997].

Наличие бифенила, который является типично нефтяным продуктом, усиливает наше предположение о миграционной природе нефтяных углеводородов в районе исследований. Корреляции содержания бифенила относительно остальных ПАУ выглядят менее значимо (см. рис. 3, б, г, е), что может быть

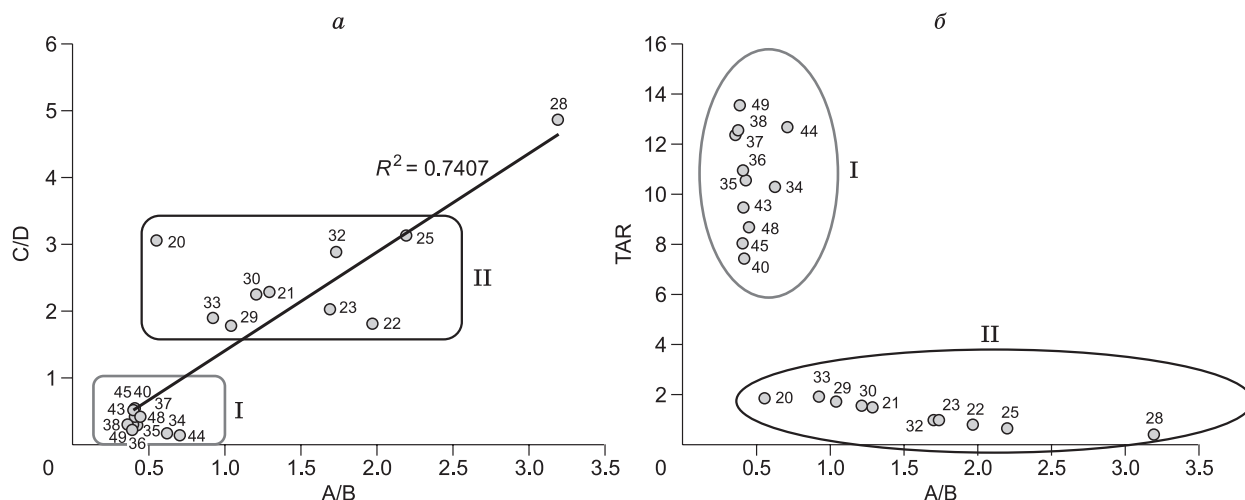


Рис. 4. Зависимость параметра C/D от A/B (а) и параметра TAR от A/B (б).

Номерами обозначены станции отбора образцов. Римскими цифрами обозначены группы образцов: I — с преобладанием терригенного ОУ, II — с возросшим вкладом морского ОУ.

дополнительным свидетельством в пользу иного источника этого соединения. Можно предположить, что часть бифенила могла образоваться вследствие окислительной деструкции из фенантрена [Sun, Puttmann, 2001]. Однако все же остается неясным полное отсутствие этого соединения примерно на половине станций, где отбирались исследуемые образцы осадков, расположенных преимущественно в западной части исследуемого полигона (см. табл. 3). На наш взгляд, это может быть связано с высокой мозаичностью в распределении газовых струй [Shakhova et al., 2015; Leifer et al., 2017], где сигнал восходящей миграции нефтяных углеводородов должен быть выражен наиболее явно. Этот вопрос требует дальнейшего уточнения на основе комплекса геофизических и биогеохимических методов, которые планируются в морских экспедициях в 2020 — 2021 гг.

Для оценки вклада морского ОУ относительно терригенного мы использовали коэффициенты A/B и C/D для характеристики состава *n*-алканов (см. рис. 4, а; табл. 2). Коэффициент C/D характеризует относительную концентрацию низкомолекулярных *n*-алканов, которые относятся к источнику морского органического углерода и происходят от фитопланктона и бактерий [Fahl, Stein, 1997], а коэффициент A/B характеризует долю *n*-алканов по четной огибающей распределения относительно высокомолекулярных *n*-алканов — маркеров высшей наземной растительности. Фактически этот коэффициент характеризует вклад морского органического углерода относительно терригенного [Han, Calvin, 1969; Ladygina et al., 2006; van Dongen et al., 2008]. Косвенно это подтверждает положительная корреляция между параметрами A/B и C/D.

Таким образом, исследуемые образцы разбиваются на две группы (см. рис. 4). В образцах, относящихся к первой группе (I), преобладает вклад наземного ОУ, а во второй группе (II) уже более заметно проявляется влияние морского ОУ (в среднем TAR на порядок выше для первой группы, см. табл. 2). Максимум ОУ морского происхождения накапливается на станции № 28, которая располагается мористее от двух обозначенных групп (см. рис. 4, а) и имеет минимальное значение TAR (0.43). Отметим, что среднее значение $\delta^{13}\text{C}$ второй группы (-24.19‰) несколько выше по сравнению с первой группой (-24.43‰). Для второй группы образцов («морской») характерны в среднем меньшие значения коэффициентов K_i , Pr/C_{17} , Phy/C_{18} и повышенные значения ИДЗ по сравнению с образцами группы I (см. табл. 1, 2), что характеризует возросший вклад менее диагенетически преобразованного ОВ морского происхождения в осадки второй группы, так как терригенное ОВ претерпевает большую диагенетическую переработку при транспортировке [Bröder et al., 2016a,b; Tesi et al., 2014, 2016]. Также в образцах второй группы значительно выше концентрации алкилбензолов и ПАУ (см. табл. 3), что подтверждает наличие значительного вклада гидробентного ОУ в осадки этой группы [Гончаров, 1987; Петрова и др., 2008, 2010]. Отношение алкилфенантронов к голядерному (APn/Pn) по всем станциям невысокое (<1) (см. табл. 3), что свидетельствует об относительно повышенной преобразованности органического вещества осадков (по данным [Петрова и др., 2008], этот коэффициент в осадках ВСШ составляет 2.5). При этом отношение APn/Pn в среднем выше на «морских» станциях. Такое же разбиение образцов на две группы наблюдается при построении зависимостей идентифицированных в составе осадков D:A-

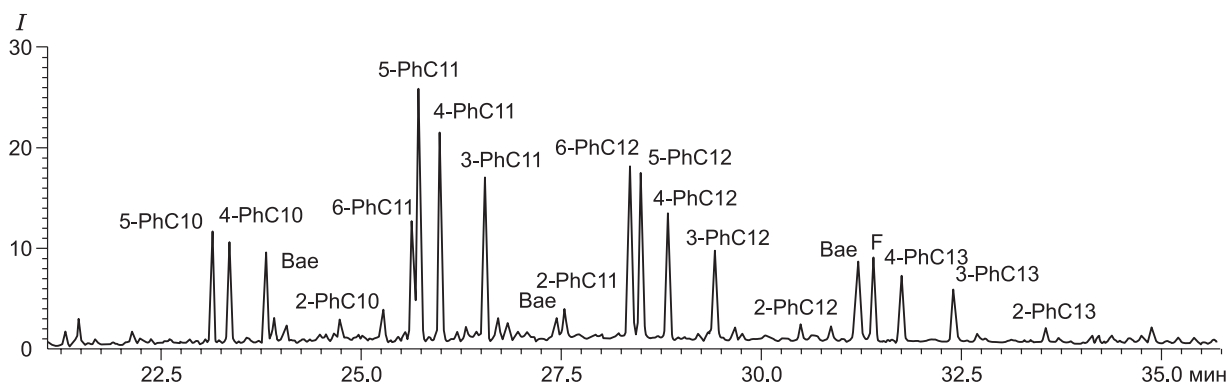


Рис. 5. Масс-фрагментограмма m/z 91 экстракта образца № 33.

Ph — обозначение фенильного радикала. Bae — сложные эфиры фенилуксусной кислоты, F — фталат.

фридолеан-6-ена (FO), олеанана (Ol) и индекса нечетности OEP (табл. S4) относительно индекса TAR (рис. S10, S13). FO и Ol имеют терригенное происхождение от высшей наземной растительности [Peters et al., 2005] и в случае FO наблюдается тренд его роста от группы «морских» (II) к группе «терригенных» образцов (I) (рис. S10a), при этом среднее содержание FO на терригенных станциях выше в 1.8 раза. Такое же поведение можно было бы ожидать и в случае олеанана, однако подобной корреляции не наблюдается (рис. S10b), возможно, по причине поступления олеанана не только в результате транспортировки эрозионного и речного ОУ в осадки, но также поступления из более глубоких горизонтов с древним ОУ вследствие деградации подводной мерзлоты [Semiletov et al., 2007; Salvado et al., 2016; Shakhova et al., 2017]. Все же стоит отметить, что для терригенной группы содержание олеанана в среднем превышает таковое значение для морской в 1.2 раза. Наглядное распределение индекса TAR по станциям пробоотбора показано на рис. 7, а C/D — на рис. S14. Видно, что большинство морских станций с низкими значениями индекса TAR и высокими значениями индекса C/D приурочено в основном к восточной части полигона.

Алкилбензолы (Ab), обнаруженные в исследованных осадках, представлены, в основном фенилалканами (рис. 5) [Peters et al., 2005]. Фенилалканы предположительно являются биомаркерами морской микробиоты (в том числе архей) [Kristjansson et al., 1982; Lengeler, 1999; Peters et al., 2005]. Ab являются маркерами морского органического углерода, так как они положительно коррелируют с параметрами A/B и C/D (рис. 6). С другой стороны, для этих компонентов не исключен дополнительный вклад от техногенного источника [Eganhouse, 1986; Ellis et al., 1996; Peters et al., 2005]. Напротив, сложные эфиры фенилуксусной кислоты (Bae, см. рис. 6), также обнаруженные по m/z 91, имеют, по всей вероятности, терригенное происхождение от высшей наземной растительности [Wightman, Lighty, 1982] (см. рис. 5).

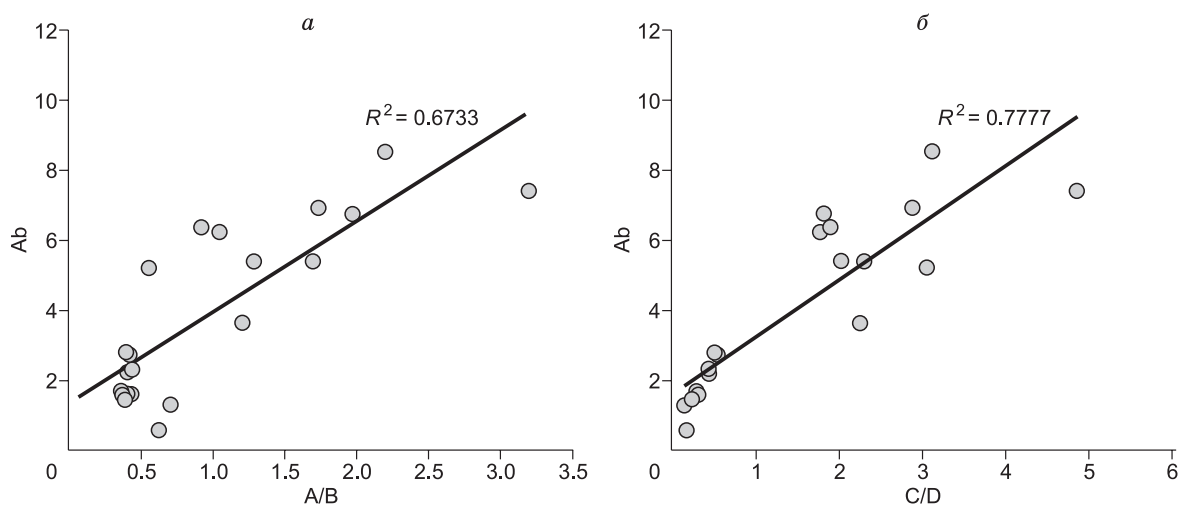


Рис. 6. Зависимость содержания Ab от параметров A/B (a) и C/D (b) по всей площади полигона.

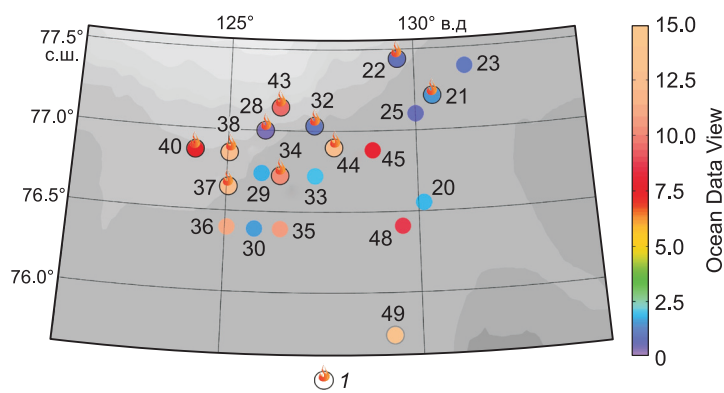


Рис. 7. Распределение значений индекса TAR по площади исследуемого полигона.

Цифрами обозначены номера станций отбора образцов. Карта построена с использованием программного обеспечения Ocean Data View. 1 — номера станций, находящихся в зоне интенсивных метановых эмиссий.

роком диапазоне концентраций в осадках исследуемого полигона. При морском происхождении ОУ, наиболее вероятно, источниками его являются эукариоты, бактерии [Donk, 2015] или археи [Matsumoto, Watanuki, 1990]. Также сквален характерен для диатомовых [Matsueda et al., 1986]. Терригенными его источниками являются в основном микроорганизмы и высшая наземная растительность [Tissot, Welte, 1984]. Как следует из табл. 3 и рис. 4, сквален практически отсутствует в образцах, условно относящихся ко II группе, что может свидетельствовать в пользу его в большей мере терригенного происхождения. Интересная обратная закономерность наблюдается для сквалена относительно бифенила, начиная с образца станции № 34, происходит снижение концентрации бифенила и рост содержания сквалена. Это означает, что бифенил образовывался на станциях, обогащенных морским органическим веществом, следовательно, он мог поступать из более глубоких осадочных горизонтов [Беленицкая, 2012], где предполагается наличие нефтегазовых месторождений [Малышев и др., 2010; Виноградов и др., 2013; Сафронов и др., 2013].

В составе исследуемых осадков были обнаружены гопаноиды (Dp, Hp17, Hp21 и др., рис. 8, 9; табл. S2, S3), в данном случае относящиеся к органическому веществу морского происхождения [Blumenberg et al., 2010; Zhu et al., 2011a; Rush et al., 2016], так как корреляций относительно коэффициента TAR не было обнаружено [Prahl et al., 1992]. Поэтому в данном случае гопаноиды, по-видимому, являются биомаркерами бактерий, действующих в толще воды и осадках. Источником образования этих соединений в результате диагенеза служат бактериогопанполиолы (бактериогопанпентол, -тетрол и -триол) и диплоптерол (Dol), которые, в частности, содержатся в липидах бактерий метанотрофов [Rohmer et al., 1984; Simoneit, 2004; Medeiros, Simoneit, 2007; Rush et al., 2016]. Бактериогопанполиолы содержатся в мембранах аэробных бактерий (например, цианобактерии), гетеротрофных и метанотрофных бактерий [Talbot et al., 2008, 2014, 2016; Cooke et al., 2009]. C₃₀ гопаноиды, такие как Dol, диплоптен (Dp) синтезируются целым рядом видов бактерий и в основном происходят от аэробных бактерий в окислительной обстановке. Однако в последнее время было показано, что различные анаэробные бактерии могут содержать диапазон гопаноидных липидов, включая гоп-22(29)-ен (Dp) и гоп-21(22)-ен (Hp21) [Damste et al., 2004, 2014; Fisher et al., 2005; Hartner et al., 2005].

Обнаруженный нами неогоп-13(18)-ен (nHp) является перегруппированным гопеном, его углеродный скелет идентичен гопанам, но метильная группа располагается у C₁₇ вместо C₁₈ [Moldowan et al., 1991; Damste et al., 2014] (см. рис. 9). Перегруппированные гопены находили ранее в морских и озерных, современных и древних осадках [Brassell, Farrimon, 1986; Stein et al., 1988; van Dongen et al., 2006a,b]. Эти соединения могут образовываться через реакции дегидрирования и изомеризации из достаточно распространенных гопанолов и гопенов.

Идентифицированные гопаноиды C₃₀, как было упомянуто выше, происходят от бактериогопанполиола (вероятно, аминокпентола [Volkman et al., 2015; Osborne et al., 2017]), далее в процессе диагенеза в результате дегидратации и изомеризации образуются диплоптен (Dp), гоп-21(22)-ен (Hp21), гоп-17(21)-ен (Hp17), неогоп-13(18)-ен (nHp), при гидрировании этих изомеров образуется гопан ββC₃₀ (βH30) и далее в результате диагенеза гопан αβC₃₀ (H30). Эта цепочка диагенетических превращений характерна для липидов метанотрофных микроорганизмов, как было показано в работе [Volkman et al., 2015, fig. 5]. C₃₀ Ts гопан не был обнаружен в наших образцах и в целом он не встречается в осадках и нефтях, но его предшественник неогоп-13(18)-ен, помимо проанализированных образцов, также встречается в ряде других отложений [Damste et al., 2014; Volkman et al., 2015]. Интересно нахождение в составе ОВ осадков аномального количества изомера диплоптена — гопена C₃₀ (Uh, см. рис. 8, 9), который в литературе практически не описан. Среднее содержание этого гопена на «метановых» станциях в 1.4 раза выше, чем на «фоновых», а среднее содержание суммы C₃₀ гопенов на метановых станциях выше в 2 раза.

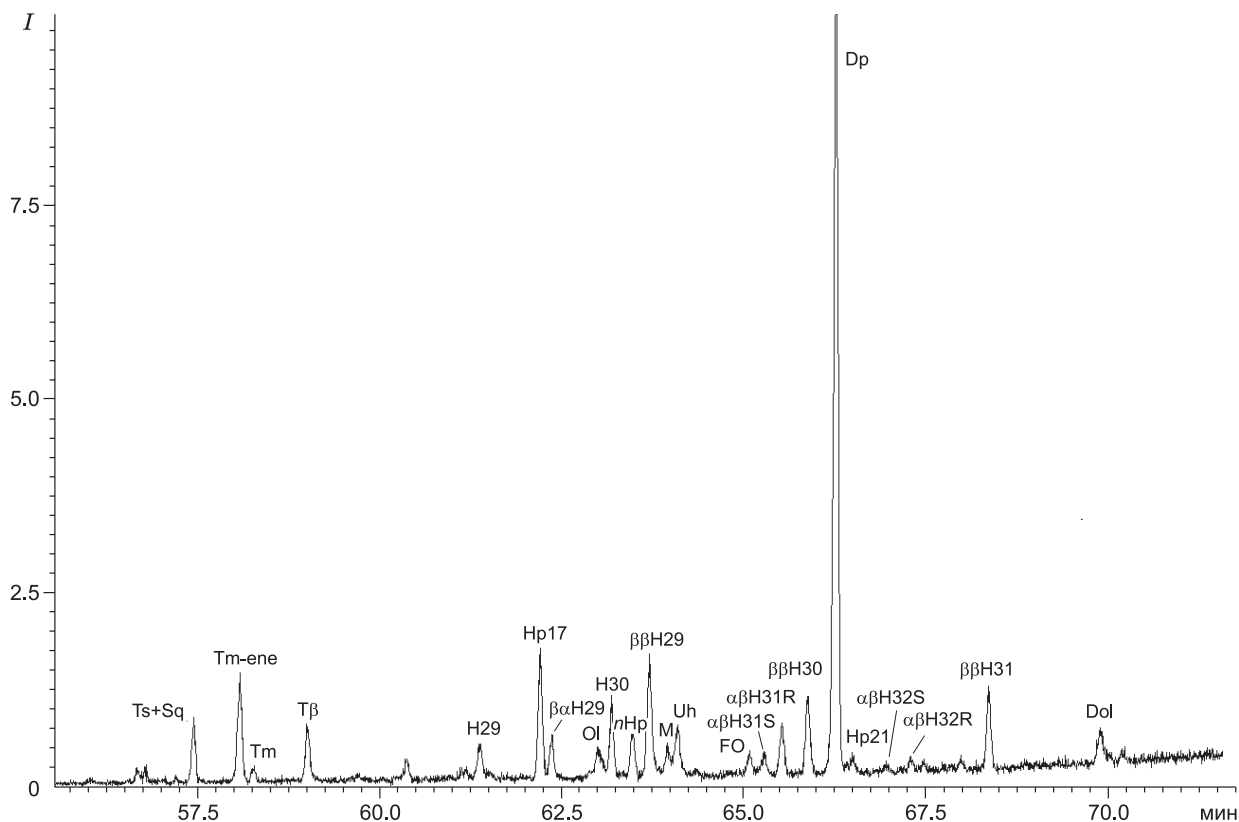


Рис. 8. Хроматограмма m/z 191 экстракта обр. № 40.

Sq — сквален; Ts — 18 α (H)-22, 29, 30-триснорнеогопан; Tm-ene — 17 α (H)-22, 29, 30-трисноргоп-(17, 21)-ен; Tm — 17 α (H)-22, 29, 30-трисноргопан; T β — 17 β (H)-22, 29, 30-трисноргопан; H29 — 17 α (H), 21 β (H)-30-норгопан; Hp17 — C₃₀ гоп-17(21)-ен; $\beta\alpha$ H29 — 17 β (H), 21 α (H)-30-норгопан (норморетан); Ol — олеанан; H30 — 17 α (H), 21 β (H) C₃₀ гопан; nHp — C₃₀ неогоп-13(18)-ен; $\beta\beta$ H29 — 17 β (H), 21 β (H)-30-норгопан; M — 17 β (H), 21 α (H)-гопан (моретан); Uh — неидентифицированный C₃₀ гопен; FO — D:A-фридолеан-6-ен; $\alpha\beta$ H31S и $\alpha\beta$ H31R — C₃₁ 17 α (H), 21 β (H) гомогопаны 22S и 22R эписмеры соответственно; $\beta\beta$ H30 — C₃₀ 17 β (H), 21 β (H)-гопан; Dp — диплоптен (C₃₀ гоп-22(29)-ен); Hp21 — C₃₀ гоп-21(22)-ен; $\alpha\beta$ H32S и $\alpha\beta$ H32R — C₃₂ 17 α (H), 21 β (H) бисгомогопаны 22S и 22R эписмеры соответственно; $\beta\beta$ H31 — C₃₁ 17 β (H), 21 β (H)-гомогопан, Dol — диплоптерол (гопан-22-ол).

Кроме вышеперечисленных гопенов, были обнаружены биологические $\beta\beta$ -гопаны C₂₉, C₃₀, C₃₁, геогопаны — $\beta\alpha$ -гопаны C₂₉ и C₃₀ (моретан), а также $\alpha\beta$ -гопаны C₂₉, C₃₀, C₃₁ и C₃₂ (S- и R-эписмеры) (см. рис. 8, табл. S2, S3), которые также являются продуктами диагенетической цепочки превращений бактеригопанполиола [Damste et al., 1995; Volkman et al., 2015]. Этот же источник происхождения могут иметь Tm, H29, $\beta\alpha$ -гопаны, Tm-ene, T β (см. рис. 8). Компоненты Tm, H29, $\beta\alpha$ H29, H30, M, $\alpha\beta$ H31S, $\alpha\beta$ H31R могут встречаться как в осадочных породах, так и в нефтях, но Ts (в большинстве образцов обнаружен в следовых количествах методом MRM), $\alpha\beta$ H32S, $\alpha\beta$ H32R имеют только нефтяное происхождение, поэтому обнаружение этих углеводородов может наводить на мысль о подтоке нефтяного ОВ («микроневфти») сквозь протаявшую мерзлоту в осадки [Wenger et al., 2002]. Стоит отметить, что средняя концентрация C₃₂ $\alpha\beta$ -гопанов в местах метановых сипов выше в 1.5 раза по сравнению с «фоновыми» станциями. Также вполне вероятно, что из-за подтока ОВ нефтяного происхождения мы наблюдаем увеличение содержания H30 (выше на сиповых станциях в 1.5 раза в среднем) и при этом снижение значения индекса M/(M+H30) относительно гопанового индекса C₃₁ S/(S+R) (рис. S8, табл. S4). Вкупе с обнаружением в следовых количествах стеранов ($\beta\beta$ -стераны, см. рис. S16) и Ts, превышение в среднем в 1.2 раза алканов по четной («нефтяной») огибающей [Гончаров, 1987] в молекулярно-массовом распределении *n*-алканов (коэффициент A/B) на станциях с метановыми эмиссиями дополнительно свидетельствует о возможном подтоке ОВ нефтяного происхождения (рис. S13). Здесь же стоит отметить, что индекс S/(S+R) C₃₂ характерен по своим значениям для зрелого ОВ нефтяного происхождения (табл. S4). Возможно, по причине неравномерного поступления микроневфти в ОВ осадка, мы не видим четких корреляций относительно пелитовой фракции для компонентов Tm, C₃₁ и C₃₂ $\alpha\beta$ -гопанов (рис. S6).

В качестве дополнения отметим, что в осадках, отобранных в разное время за пределами исследуемого полигона, $\alpha\beta$ C₃₂-гопаны, диплоптерол, гоп-21(22)-ен и Uh отсутствуют, а неогоп-13(18)-ен, гоп-

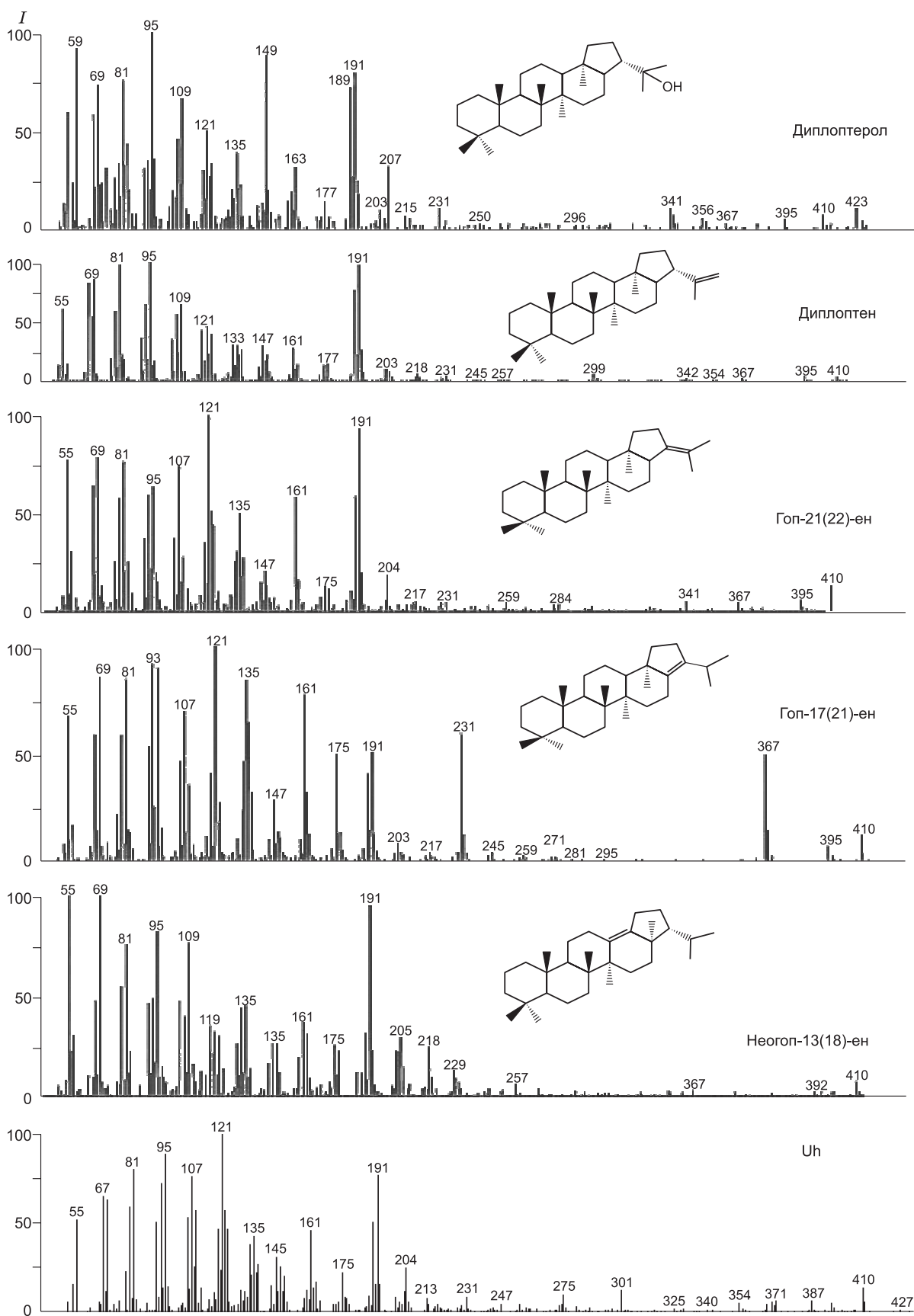


Рис. 9. Масс-спектры отдельных идентифицированных гопаноидов в осадках моря Лаптевых.

Uh — неидентифицированный гопен C₃₀.

17(21)-ен и диплоптен содержатся в заметно меньших количествах (рис. S15). Это указывает на отсутствие «подтока» ОВ в осадки, связанного с выходом метана в целом, вне исследуемого полигона.

Происхождение метана в районе исследований на основе проведения трехизотопных исследований (^{13}C , D, ^{14}C) представляется сложной задачей [Sapart et al., 2017]. Тем не менее можно говорить о том, что значительная доля метана продуцируется в толще осадков, мощность которых составляет до 5—10 км, и поступает в придонный слой, где может частично окисляться аэробными метанотрофными бактериями и анаэробными метанотрофами и метанотрофными археями [Peckmann et al., 1999; Thiel et al., 2001; Саввичев и др., 2010]. Метанотрофные микроорганизмы — это группа метилотрофов, использующая метан в качестве единственного источника углерода и энергии и являющаяся важнейшим звеном утилизации выделяющегося в атмосферу метана [Oremland, Culbertson, 1992; Hanson, Hanson, 1996], метанотрофы широко распространены и образуют сообщества в том числе в экстремальных условиях [Леин и др., 2000; Wagner et al., 2005; Саввичев и др., 2010].

В исследуемом районе доминирует пузырьковый механизм переноса метана [Shakhova et al., 2015], что позволяет основной части восходящего газа избежать окисления и попасть в водную толщу и атмосферу [Sapart et al., 2017]. Однако за большой период времени на отдельных участках дна кроме пузырькового переноса может присутствовать диффузионный механизм миграции или может наблюдаться полное растворение мелких пузырей (диаметром меньше 2 мм), как ранее наблюдалось в северных озерах [Semiletov et al., 1996]. Поэтому вполне вероятно возможность развития колоний метанотрофов в сиповых областях шельфа моря Лаптевых (рис. 10) по аналогии с бактериальными матами, обнаруженными на хр. Гаккеля вблизи гидротермальных источников метана [Helmke et al., 2007; Thomas et al., 2008], что подтверждается находкой в районе исследований карбонатных конкреций, вероятно, продуктов аутигенного карбонатообразования [Дударев и др., 2016].

Это предположение подтверждается положительными корреляциями концентраций вышеперечисленных маркеров метанотрофов от фракции пелита в осадках (табл. S1, S2, S3, рис. 11, а) на станциях отбора образцов в местах интенсивных метановых выбросов (рис. S6, рис. 11, а). Здесь стоит отметить, что такие корреляции наблюдаются только для гопаноидов, для остальных компонентов ОВ (за исключением алканов и биогеополимеров, оцениваемых по параметру S2) осадков таких трендов не зафиксировано. Органическое вещество продуцируется и сорбируется на поверхности мелкодисперсного пелита в осадках, оставшегося после выноса его части потоками метана и придонными течениями (рис. S5, а). В среднем содержание ОУ в районах струйного выделения метана ниже по сравнению со станциями, расположенными вне зоны выделения метана, что может быть связано с разубоживающим действием, вследствие наполнения осадков песком из более глубоких горизонтов и выноса части тонкой фракции пелита (отрицательный тренд количества ОУ в зависимости от содержания песчаной фракции, см. рис. S5b, а также [Дударев и др., 2016; Панова и др., 2017]). На станциях вне области выделений метана подобных трендов как для ТОС, так и для гопаноидов относительно минералогического состава не наблюдается (более «спокойный» режим осадконакопления) (рис. S5, с, d, рис. S7, рис. 11, б). В целом для фоновых станций можно говорить даже об обратном тренде содержания гопаноидов относительно пелитовой фракции (см. рис. 11, б; S7) по причине меньшего продуцирования этих соединений на станциях за пределами факелов и вследствие разбавления мелкодисперсной фракцией пелита. Распределение концентраций гопаноидов по площади исследуемого полигона наглядно изображено на рис. 12.

Из вышеизложенного следует, что на «метановых» станциях по сравнению с фоновыми происходит более интенсивная деятельность метанотрофных микроорганизмов, а также вполне вероятно поступление «микроневфти» в осадок. Средняя концентрация всех идентифицированных гопаноидов выше в 1.5 раза и сквалена более чем в 2.5 раза на метановых станциях, чем за их пределами. Эта геохимическая аномалия может быть связана как с деятельностью метанотрофов, так и с привнесом ОВ из ни-

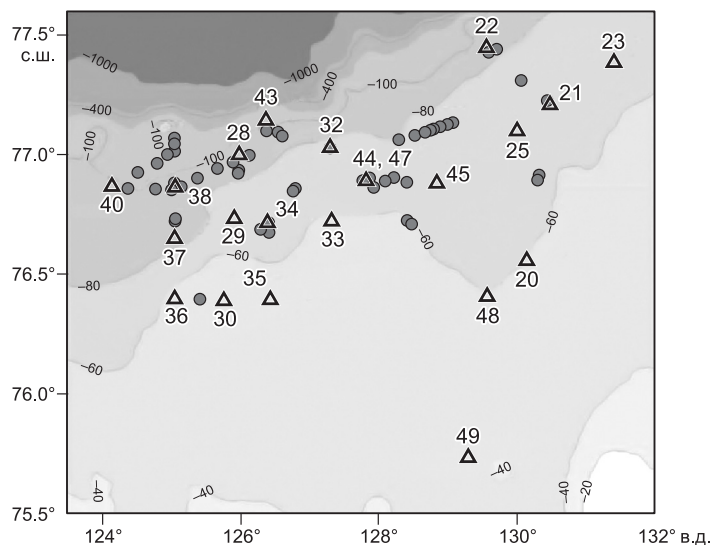


Рис. 10. Расположение станций отбора образцов (треугольники) и зарегистрированных метановых эмиссий (круги) в исследуемом полигоне [Shakhova et al., 2015].

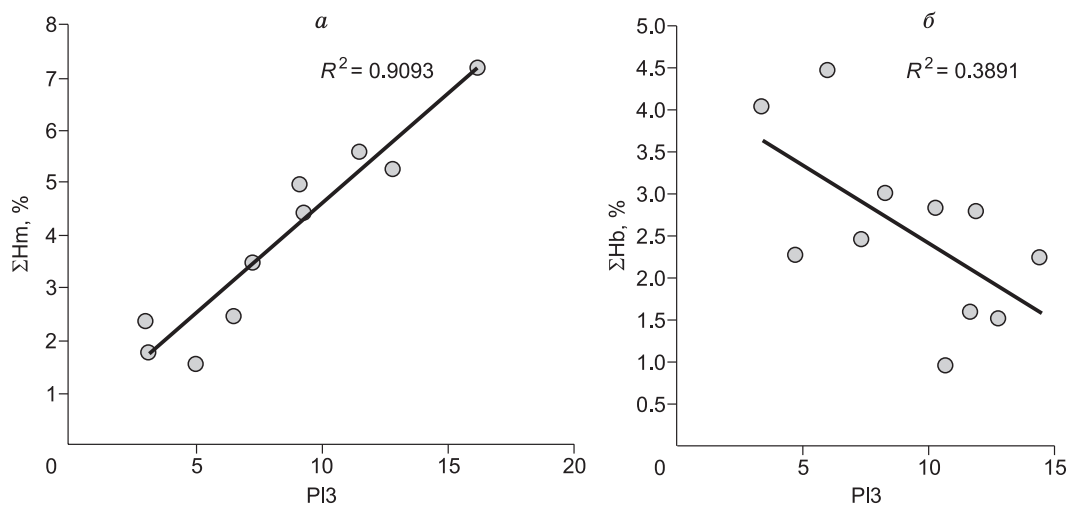
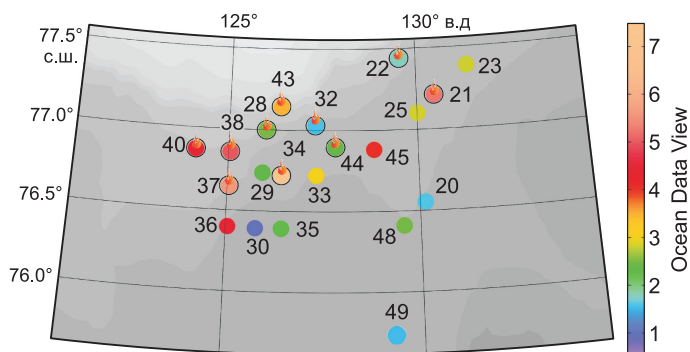


Рис. 11. Зависимость суммарного содержания гопаноидов (ΣH) от содержания мелкодисперсной фракции пелита (PI3) в осадках на станциях в зонах метановых факелов (а) (ΣH_m) и за пределами этих зон (б) (ΣH_b).

железалегающих горизонтов, так как в сквозных таликах, кроме массивованного выброса пузырькового метана [Сергиенко и др., 2012; Shakhova et al., 2015, 2017], возможна разгрузка глубинного геофлюида, включающего нефтяные компоненты (Пересыпкин В., личное сообщение) [Kasym'skaya et al., 2005; Overduin et al., 2007; Vonk et al., 2012].

Также было обнаружено, что повышенное образование серы на станциях в зоне метановых выходов (среднее содержание в 1.3 раза выше, чем на станциях, расположенных за пределами струйного переноса метана), вероятно, связано с более интенсивно идущими процессами сульфатредукции в этих областях. Как известно, метанотрофы, действующие на метановых сипах, создают благоприятную среду для сульфатредукторов в сообществе с метанотрофными археями [Леин и др., 1996, 2000; Саввичев и др., 2010]. Происходит так называемое анаэробное окисление метана биологическим фильтром, широко распространенным во всем Мировом океане [Michaelis et al., 2002; Joye et al., 2004; Cooke et al., 2009; Knittel, Voetius, 2009; Timmers et al., 2016]. Таким образом, метан в областях его выхода потребляется не только аэробными метанотрофами [de Angelis et al., 1991; Леин и др., 2000], но и подвергается анаэробному окислению консорциумом сульфатредукторов и метанотрофных архей, причем последнее, вероятно, происходит в большей степени [Aloisi et al., 2002; Joye et al., 2004]. Эти процессы могут вносить свою долю в образование обнаруженных на исследуемом полигоне аутигенных минеральных карбонатных стяжений [Aloisi et al., 2002; Леин, 2009; Дударев и др., 2016]. Также на метановых сипах не исключена деятельность бесцветных серобактерий, которые могут дополнительно вносить вклад в накопление элементарной серы в осадках [Dworkin et al., 2006]. Например, эти бактерии были обнаружены в Норвежском море на холодных метановых сипах [Леин и др., 2000]. Интересно, что в экспедиции, выполненной в 2014 г. на борту шведского научного ледокола «Оден», в поровой воде поверхностных осадков растворенный метан был обнаружен в низких концентрациях [Д. Космач и В. Бручерт (V. Bruchert), личное сообщение], даже в районах мощных пузырьковых струй [Shakhova et al., 2015], где концентрации растворенного в водной толще метана достигали значений, на 2—3 порядка превышающих соответствующие равновесные (по отношению к атмосфере) концентрации. Авторы считают, что такая «пародоксальная» ситуация объясняется тем, что диффузионный метан практически полностью изымается из обращения на сульфат-редукционном биофильтре, а массивованный



пародоксальная» ситуация объясняется тем, что диффузионный метан практически полностью изымается из обращения на сульфат-редукционном биофильтре, а массивованный

Рис. 12. Распределение суммарных относительных концентраций гопаноидов (ΣH , %) по площади исследуемого полигона.

Усл. обозн. см. на рис. 7.

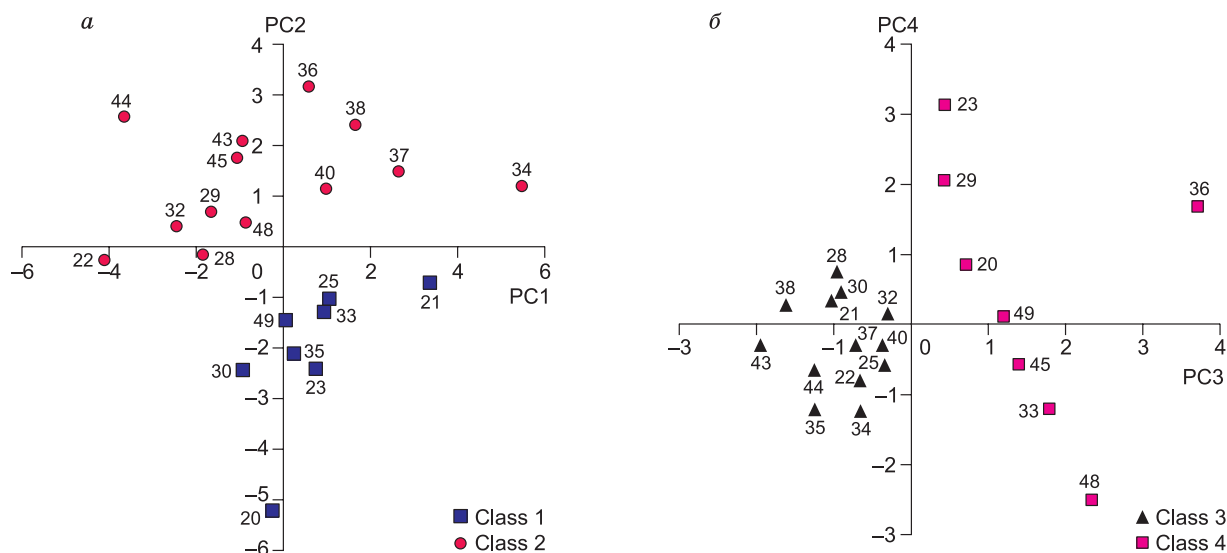


Рис. 13. Диаграммы пространства главных компонент PC1—PC2 (а) и PC3—PC4 (б).

Цифрами обозначены номера станций отбора образцов.

выброс пузырькового метана (со средним радиусом пузырей в 0.7 см [Shakhova et al., 2015]) в районах мегасипов происходит по сквозным каналам разгрузки — газовыводящим путям, как предполагалось в ранних работах авторов [Шахова и др., 2009а,б; Shakhova et al., 2010b]. Для получения более точного ответа требуются дополнительные комплексные биогеохимические, геофизические и геологические исследования (с отбором кернов осадков до 5—6 м длины), которые планируются авторским коллективом в 2020—2021 гг.

Анализ результатов методом главных компонент. Полученные данные были подвергнуты компонентному анализу по четырем главным компонентам [Pomerantsev, 2014]. Анализ показал разделение исследуемых образцов в пространстве PC1—PC2 на два класса: Class 1 и Class 2 (рис. 13). Образцы Class 1 характеризуются в среднем повышенным содержанием серы (а также имеют в среднем более высокий индекс НИ и пониженное отношение Pr/Phy), т.е. характеризуются более восстановительной средой осадконакопления по сравнению с образцами Class 2. За исключением образца станции № 21, все образцы, которые находятся в зоне метановых эмиссий, попадают в эту группу. Несколько необычным располагается станция № 20. Для образца этой станции характерно высокое содержание полиароматических углеводородов, а также максимальный индекс CPI. В пространстве PC3—PC4 (см. рис. 13, б) разделение практически соответствует признаку деления образцов по местоположению станций на два класса: Class 3 (зона метановых эмиссий) и Class 4 (вне зоны метановых эмиссий). Все образцы, расположенные в зоне метановых выбросов, относятся к группе Class 3. Но стоит заметить, что деление неполное, так как образцы станций № 25, 30, 35 также попадают в группу Class 3 и несколько отдельно находится станция № 36. Это свидетельствует о том, что в исследуемой области действуют и другие, неизученные факторы, которые требуют дополнительного исследования.

ВЫВОДЫ

Обнаруженные в составе осадков тритерпеноиды, являющиеся составными звеньями цепочки диагенетического преобразования органического вещества бактериального происхождения в районах выброса метана, свидетельствуют о том, что процесс эмиссии метана идет уже длительное время [Talbot et al., 2014, 2016; Volkman et al., 2015]. В местах выхода метана происходит интенсивная деятельность консорциума метанотрофов и сульфатредукторов.

Выявлена положительная корреляция содержания некоторых биомаркеров относительно фракции пелита и содержания общего органического углерода на станциях с зарегистрированным массивным выбросом пузырькового метана. Так, например, среднее содержание C_{30} гопенов на метановых станциях в 2 раза выше, чем на фоновых, а средняя концентрация C_{32} $\alpha\beta$ -гопанов в местах метановых сипов выше в 1.5 раза по сравнению с фоновыми. Также, вполне вероятно, что из-за подтока ОВ нефтяного происхождения мы наблюдаем увеличение содержания C_{30} $\alpha\beta$ -гопана (выше на сиповых станциях в 1.5 раза в среднем) и при этом снижение значения моретанового индекса относительно гопанового (C_{31}) индекса.

Обнаружение бифенила преимущественно на станциях, обогащенных морским органическим веществом, а также обнаружение $\alpha\beta$ -C₃₂ гопанов, следов Ts, пониженного значения СРІ для образцов одной из метановых станций (№ 44) и пониженные значения моретанового индекса предполагают миграцию нефтяных углеводородов (микронепти) по газовыводящим каналам из нижележащих горизонтов, сквозь протаявшую подводную мерзлоту, однако эта гипотеза требует дополнительных исследований.

В среднем содержание ОУ в районах струйного выделения метана ниже по сравнению со станциями, расположенными вне зоны выделения метана, что может быть связано с разубоживающим действием вследствие наполнения осадков песком из более глубоких горизонтов и выноса части тонкой фракции пелита.

Идентифицированные в составе осадков алкилбензолы представлены фенилалканами и имеют морской генезис. Сквален в большей мере имеет терригенное происхождение, однако часть его продуцируется в морских условиях метанотрофными микроорганизмами в зоне метановых эмиссий. Полиароматические углеводороды — фенантрен и его алкилзамещенные гомологи, пирен имеют один источник образования с фенилалканами, наиболее вероятно, происходящий от морской биоты, а бифенил имеет другой, пока недостаточно изученный источник.

В составе органического вещества осадков на восточной части полигона преобладает более диагнетически преобразованный материал терригенного происхождения, что, вероятно, обусловлено транспортом эрозийного ОУ с о. Котельный, где широко распространены термоэрозийные берега.

Лабораторные исследования были выполнены в рамках реализации гранта РНФ (проект № 15-17-20032) в Национальном исследовательском Томском политехническом университете и в Тихоокеанском океанологическом институте им. В.И. Ильичева ДВО РАН (мегагрант Правительства РФ, контракт # 14.Z50.31.0012). Гранулометрический состав образцов был определен при поддержке РФФИ (грант № 18-35-00572 мол-а). Работа также выполнена в рамках Программы повышения конкурентоспособности ТПУ, ВИУ-ИШПР-299/2019. Идентификация сипов акустическим методом проводилась при поддержке гранта РНФ № 18-77-10004.

ЛИТЕРАТУРА

Андиева Т.А. Тектоническая позиция и основные структуры моря Лаптевых // Нефтегазовая геология. Теория и практика, 2008, т. 3, № 1, http://www.ngtp.ru/rub/4/8_2008.pdf.

Беленицкая Г.А. Флюидный седиментогенез — современное научное направление осадочной геологии: состояние, объекты, задачи // Ленинградская школа литологии. Материалы Вероссийского литологического совещания, посвященного 100-летию со дня рождения Л.Б. Рухина, 2012, СПбГУ, т. 1, с. 30—32.

Виноградов В.А., Горячев Ю.В., Супруненко О.И. Море Лаптевых как возможный плацдарм эффективного освоения нефтегазовых ресурсов арктического шельфа России // Бурение и нефть, 2013, февраль, с. 15—18.

Галимов Э.М., Кодина Л.А. Исследование органического вещества и газов в осадочных толщах дна Мирового океана. М., Наука, 1982, 232 с.

Гончаров И.В. Геохимия нефтей Западной Сибири. М., Недра, 1987, 181 с.

Добровольский А.Д., Залогин Б.С. Моря СССР. М., Изд-во Моск. ун-та, 1982, 146 с.

Драчев С.С. Тектоника рифтовой системы дна моря Лаптевых // Геотектоника, 2000, № 6, с. 43—58.

Дударев О.В., Чаркин А.Н., Шахова Н.Е., Мазуров А.К., Семилетов И.П. Современный литоморфогенез на восточно-арктическом шельфе России. Томск, Изд-во Томск. политех. ун-та, 2016, 192 с.

Имаев В.С., Имаева Л.П., Козьмин Б.М. Активные разломы и сейсмоструктурная Северо-Восточной Якутии. Якутск, ЯНЦ СО АН СССР, 1990, 140 с.

Каширцев В.А. Органическая геохимия нафтидов востока Сибирской платформы. Якутск, ЯФ Изд-ва СО РАН, 2003, 157 с.

Каширцев В.А., Микуленко К.И., Сафронов А.Ф., Зуева И.Н., Чалая О.Н. Геохимия венд-кембрийских нефтепроявлений Лено-Амгинского междуречья (Сибирская платформа) // Актуальные вопросы геологии нефти и газа Сибирской платформы. Якутск, ЯФ Изд-ва СО РАН, 2004, с. 156—168.

Каширцев В.А., Ким Н.С., Фурсенко Е.А., Дзюба О.С., Фомин А.Н., Чалая О.Н. Генезис нефтей и нефтепроявлений Анабаро-Хатангской седловины (арктический сектор Сибирской платформы) // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири, 2013, № 1, с. 54—63.

Конторович В.А., Конторович А.Э., Губин И.А., Зотеев А.М., Лапковский В.В., Малышев Н.А., Соловьев М.В., Фрадкин Г.С. Структурно-тектоническая характеристика и модель геологического строения неопротерозойско-фанерозойских отложений Анабаро-Ленской зоны // Геология и геофизика, 2013, т. 54 (8), с. 1253—1274.

- Леин А.Ю., Иванов М.В.** Биогеохимический цикл метана в океане. М., Наука, 2009, 576 с.
- Леин А.Ю., Русанов И.И., Пименов Н.В., Саввичев А.С., Миллер Ю.М., Павлова Г.А., Иванов М.В.** Биогеохимические процессы циклов углерода и серы в Карском море // Геохимия, 1996, № 11, с. 1027—1044.
- Леин А.Ю., Пименов Н.В., Саввичев А.С., Павлова Г.А., Вогт П.Р., Богданов Ю.А., Сагалевич А.М., Иванов М. В.** Метан как источник органического вещества и углекислоты карбонатов на холодном шельфе в Норвежском море // Геохимия, 2000, № 3, с. 268—281.
- Леонов М.Г., Балувев А.С., Кузьмичев А.Б., Леонов Ю.Г., Мазарович А.О., Полякова И.Д., Соколов С.Д., Соколов С.Ю., Хаин В.Е., Хуторский М.Д.** Тектоника арктического шельфа России в исследованиях Геологического института РАН // Нефть, газ Арктики. Материалы международной научно-технической конференции / Ред. В.П. Гаврилов. М., Интерконтакт Наука, 2007, с. 12—34.
- Малышев Н.А., Обметко В.В., Бородулин А.А.** Оценка перспектив нефтегазоносности осадочных бассейнов Восточной Арктики // Роснефть, Научно-технический вестник, № 2010 (1), с. 20—28.
- Меленевский В.Н., Сараев С.В., Костырева Е.А., Каширцев В.А.** Диагенетическая трансформация органического вещества голоценовых осадков Черного моря по данным пиролиза // Геология и геофизика, 2017, т. 58, № 2, с. 273—289.
- МГЭИК, 2007:** Отчет Межправительственной группы экспертов по изменению климата, 2007. URL: http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4_syr_ru.pdf [дата обращения 02.04.2013].
- Панова Е.В., Рубан А.С., Дударев О.В., Тези Т., Брёдер Л., Густафссон О., Гринько А.А., Шахова Н.В., Гончаров И.В., Мазуров А.К., Семилетов И.П.** Литологические особенности донных осадков и их влияние на распределение органического материала на территории Восточно-Сибирского шельфа // Изв. Томск. политех. ун-та, 2017, т. 328, № 8, с. 94—105.
- Петелин В.П.** Новый метод водного механического анализа морских осадков // Океанология, 1961, т. 1, вып. 1, с. 143—148.
- Петров Ал. А.** Углеводороды нефти. М., Наука, 1984, 263 с.
- Петрова В.И., Батова Г.И., Куршева А.В., Литвиненко И.В., Савинов В.М., Савинова Т.Н.** Геохимия полициклических ароматических углеводородов донных осадков восточно-арктического шельфа // Океанология, 2008, т. 48, № 2, с. 215—223.
- Петрова В.И., Батова Г.И., Куршева А.В., Литвиненко И.В.** Геохимия органического вещества донных отложений Центрально-Арктических поднятий Северного Ледовитого океана // Геология и геофизика, 2010, т. 51 (1), с. 113—115.
- Печорское море.** Системные исследования / Под ред. Е.А. Романкевича, А.П. Лисицына, М.Е. Виноградова. М., Море, 2003, 502 с.
- Пугач С.П., Пипко И.И., Семилетов И.П., Сергиенко В.И.** Оптические характеристики растворенного окрашенного органического вещества на восточно-сибирском шельфе // ДАН, 2015, т. 465, № 5, с. 608—611.
- Романкевич Е.А., Ветров А.А.** Цикл углерода в арктических морях России. М., Наука, 2001, 300 с.
- Саввичев А.С., Захарова Е.Е., Веслополова Е.Ф., Русанов И.И., Леин А.Ю., Иванов М.В.** Микробные процессы циклов углерода и серы в Карском море // Океанология, 2010, т. 50, № 6, с. 942—957.
- Сафронов А.Ф., Сивцев А.И., Чалая О.Н., Зуева И.Н., Соколов А.Н., Фрадкин Г.С.** Начальные геологические ресурсы углеводородов шельфа моря Лаптевых // Геология и геофизика, 2013, т. 54 (8), с. 1275—1279.
- Семилетов И.П.** Разрушение мерзлых пород побережья как важный фактор в биогеохимии шельфовых вод Арктики // ДАН, 1999, т. 368, № 5, с. 679—682.
- Семилетов И.П., Дударев О.В., Пипко И.И., Пугач С.П., Сергиенко В.И., Чубик П.С., Мазуров А.К., Шахова Н.Е.** Цикл углерода в морях Восточной Арктики на рубеже XX—XXI веков. Кн. 1. Транспорт и трансформация углерода в системе «суша—шельф». Томск, Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2017, 536 с.
- Сергиенко В.И., Лобковский Л.И., Семилетов И.П., Дударев О.В., Дмитриевский Н.Н., Шахова Н.Е., Романовский Н.Н., Космач Д.А., Никольский Д.Н., Никифоров С.Л., Саломатин А.С., Ананьев Р.А., Росляков А.Г., Салюк А.Н., Карнаух В.В., Черных Д.Б., Тумской В.Е., Юсупов В.И., Куриленко А.В., Чувиллин Е.М., Буханов Б.А.** Деградация подводной мерзлоты и разрушение гидратов шельфа морей Восточной Арктики как возможная причина «метановой катастрофы»: некоторые результаты комплексных исследований 2011 года // ДАН, 2012, т. 446, № 3, с. 330—335.
- Шахова Н.Е., Сергиенко В.И., Семилетов И.П.** Вклад Восточно-Сибирского шельфа в современный цикл метана // Вестник РАН, 2009а, т. 79, № 6, с. 507—518.
- Шахова Н.Е., Никольский Д.Ю., Семилетов И.П.** О современном состоянии подводной мерзлоты на восточно-сибирском шельфе: тестирование результатов моделирования данными натурных измерений // ДАН, 2009б, т. 429, № 4, с. 541—544.

- Шахова Н.Е., Алексеев В.А., Семилетов И.П.** Прогноз эмиссии метана на восточно-сибирском шельфе // ДАН, 2010, т. 430, № 4, с. 533—536.
- Ageta H., Shiojima K., Arai Y., Suzuki H., Kiyotani T.** NMR-spectra of triterpenoids. 2. Hopenes and migrated hopenes // Chem. Pharm. Bull., 1994, v. 42, p. 39—44.
- Aloisi G., Bouloubassi N.V., Heijs S.K., Pancost R.D., Pierre C., Damste J.S.S., Gottschal J.C., Forney L.J., Rouchy J.M.** CH₄-consuming microorganisms and the formation of carbonate crusts at cold seeps // Earth Planet. Sci. Lett., 2002, v. 203(1), p. 195—203.
- Anderson L.G., Björk G., Jutterström S., Pipko I., Shakhova N., Semiletov I., Wählström I.** East Siberian Sea, an Arctic region of very high biogeochemical activity // Biogeosciences, 2011, v. 8, p. 1745—1754.
- de Angelis M.A., Reysenback A.-L., Baross J.A.** Surfaces of hydrothermal vent invertebrates: sites of elevated microbial methane oxidation activity // Limnol. Oceanogr., 1991, v. 36, p. 570—577.
- Blumenberg M., Mollenhauer G., Zabel M., Reimer A., Thiel V.** Decoupling of bio- and geohopanooids in sediments of the Benguela Upwelling System (BUS) // Org. Geochem., 2010, v. 41, p. 1119—1129.
- Brassell S. C., Farrimond P.** Fluctuations in biological marker composition within a Cenomanian black shale from the Angola Basin // Mitt. Geol. Palaeontol. Inst. Univ. Hamburg, 1986, v. 60, p. 311—338.
- Bröder L., Tesi T., Andersson A., Eglinton T.I., Semiletov P.I., Dudarev O.V., Roos P., Gustafsson Ö.** Historical records of organic matter supply and degradation status in the East Siberian Sea // Org. Geochem., 2016a, v. 91, p. 16—30.
- Bröder L., Tesi T., Salvado 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, 2016b, v. 13, p. 5003—5019.
- Charkin A.N., Dudarev O.V., Semiletov I.P., Kruhmalev A.V., Vonk J.E., Sánchez-García L., Karlsson E., Gustafsson Ö.** Seasonal and interannual variability of sedimentation and organic matter distribution in the Buor Khaya Gulf — the primary recipient of input from Lena River and coastal erosion in the SE Laptev Sea // Biogeosciences, 2011, v. 8, p. 2581—2594.
- Cooke M.P., van Dongen B., Talbot H., Semiletov I.P., Shakhova N., Guo L., Gustafsson Ö.** Bacteriohopanepolyol biomarker composition of organic matter exported to the Arctic Ocean by seven of the major Arctic rivers // Org. Geochem., 2009, v. 40, № 11, p. 1151—1159.
- Damste J.S.S., van Duin A.C.T., Hollander D., Kohnen M.E.L., de Leeuw J.W.** Early diagenesis of bacteriohopanepolyol derivatives: Formation of fossil homohopanooids // Geochim. Cosmochim. Acta, 1995, v. 59, № 4, p. 5141—5147.
- Damste J.S.S., Rijpstra W. I. C., Schouten S., Fuerst J.A., Jetten M. S. M., Strous M.** The occurrence of hopanooids in planctomycetes: Implications for the sedimentary biomarker record // Org. Geochem., 2004, v. 35, p. 561—566.
- Damste J.S.S., Shouten S., Volkman J.K.** C₂₇—C₃₀ neohop-13(18)-enes and their saturated and aromatic derivatives in sediments: Indicators for diagenesis and water column stratification // Geochim. Cosmochim. Acta, 2014, v. 133, p. 402—421.
- van Dongen B.E., Schouten S., Damste J.S.S.** Preservation of carbohydrates through sulfurization in a Jurassic euxinic shelf sea: examination of the Blackstone Band TOC-cycle in the Kimmeridge Clay Formation, UK // Org. Geochem., 2006a, v. 37, p. 1052—1073.
- van Dongen B.E., Talbot H.M., Schouten S., Pearson P.N., Pancost R.D.** Well preserved Palaeogene and Cretaceous biomarkers from the Kilwa area, Tanzania // Org. Geochem., 2006b, v. 37, p. 539—557.
- van Dongen B.E., Semiletov I.P., Weijers J.W.H., Gustafsson O.** Contrasting lipid biomarker composition of terrestrial organic matter exported from across the Eurasian Arctic by the five great Russian Arctic rivers // Global Biogeochem. Cycles, 2008, v. 22, p. 1—14.
- Donk E.N.** Bacteria do it differently: An alternative path to squalene // ACS Cent. Sci., 2015, v. 1 (2), p. 64—65.
- Drenzek N.J., Montlucon D.B., Yunker M.B., Macdonald R.W., Eglinton T.I.** Constraints on the origin of sedimentary organic carbon in the Beaufort Sea from coupled molecular ¹³C and ¹⁴C measurements // Mar. Chem., 2007, v. 103, p. 146—162.
- Dworkin M., Falkow S., Rosenberg E., Schleifer K.-H., Stackebrandt E.** The prokaryotes: A handbook on the biology of bacteria. Third ed., Vol. 2: Ecophysiology and biochemistry. Springer, 2006, 1241 p.
- Eganhouse R.P.** Long-chain alkylbenzenes: Their analytical chemistry, environmental occurrence and fate // Int. J. Environ. Anal. Chem., 1986, v. 26, p. 241—263.
- Eglinton G., Gonzalez A.G., Hamilton R.J., Raphael R.A.** Hydrocarbon constituents of the wax coatings of plant leaves — a taxonomic survey // Phytochemistry, 1962, v. 1, p. 89—102.
- Ellis L., Langworthy T.A., Winans R.E.** Occurrence of phenylalkanes in some Australian crude oils and sediments // Org. Geochem., 1996, v. 24, p. 57—69.

- Fahl K., Stein R.** Modern organic carbon deposition in the Laptev Sea and the adjacent continental slope: surface water productivity vs terrigenous input // *Org. Geochem.*, 1997, v. 26, № 5/6, p. 379—390.
- Feng X., Gustafsson O., Holmes R.M., Vonk J.E., van Dongen B.E., Semiletov I.P., Dudarev O.V., Yunker M.B., Macdonald R.W., Montlucon D.B., Eglinton T.I.** Multi-molecular tracers of terrestrial carbon transfer across the pan-Arctic: comparison of hydrolysable components with plant wax lipids and lignin phenols // *Biogeosciences*, 2015, v. 12, p. 4841—4860.
- Fischer W.W., Summons R.E., Pearson A.** Targeted genomic detection of biosynthetic pathways: anaerobic production of hopanoid biomarkers by a common sedimentary microbe // *Geobiology*, 2005, v. 3, p. 33—40.
- Franke D., Hinz K., Oncken O.** The Laptev Sea Rift // *Mar. Petrol. Geol.*, 2001, v. 18, № 10, p. 1083—1127.
- Gramberg I.S., Kulakov Yu.N., Pogrebitsky Yu.E., Sorokov D.S.** Arctic oil and gas super basin // *Proceed. 11th World Petroleum Congress*, London, 1983, p. 93—99.
- Grigoriev M.N., Vasiliev A.A., Rachold V.** Siberian Arctic coasts: sediment and organic carbon fluxes in connection with permafrost degradation // 2004 Fall Meeting, American Geophysical Union, San Francisco, 2004, p. 85.
- Grosjean E., Logan A.G.** Incorporation of organic contaminants into geochemical samples and an assessment of potential sources: Examples from Geoscience Australia marine survey S282 // *Org. Geochem.*, 2007, v. 38, p. 853—869.
- Gustafsson Ö., 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, v. 8, p. 1737—1743.
- Han J., Calvin M.** Hydrocarbon distribution of algae and bacteria, and microbiological activity in sediments // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1969, v. 64, № 2, p. 436—443.
- Hanson R.S., Hanson T.E.** Methanotrophic bacteria // *Microbiol. Rev.*, 1996, v. 60 (2), p. 439—471.
- Hartner T., Straub K.L., Kanneberg E.** Occurrence of hopanoid lipids in anaerobic *Geobacter* species // *FEMS Microbiol. Lett.*, 2005, v. 243, p. 59—64.
- Hedges J.I., Prahl F.G.** Early diagenesis: Consequences for applications of molecular biomarkers // *Org. Geochem. Principles Appl.*, 1993, p. 237—253.
- Helmke E., Jürgens J., Tausendfreund M., Wollenburg J., Shank T., Edmundson H., Humphris S., Nakamura K., Lilliebladh B., Windsor P., Singh H., Reves-Sohn R.** Microbial communities at non-volcanic and volcanic sites of the Gakkel Ridge, AGU (American Geophysical Union) Fall Meeting, San Francisco, USA, December 2007.
- Jakobsson M., Macnab R., Mayer L., Anderson R., Edwards M., Hatzky J., Schenke H.W., Johnson P.** An improved bathymetric portrayal of the Arctic Ocean: Implications for ocean modeling and geological, geophysical and oceanographic analyses // *Geophys. Res. Lett.*, 2008, v. 35 (7), L07602.
- Joye S.B., Boetius A., Orcutt N.B., Montoya J.P., Schulz H.N., Erickson M.J., Lugo S.K.** The anaerobic oxidation of methane and sulfate reduction in sediments from Gulf of Mexico cold seeps // *Chem. Geol.*, 2004, v. 205, p. 219—238.
- Karlsson E.S., Charkin A., Dudarev O., Semiletov I., Vonk J.E., Sanchez-Garcia L.S., Andersson A., Gustafsson O.** 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, v. 8, p. 1865—1879.
- Kasymkaya M. V., Tipenko G.S.** Simulation of taliks evolution on the Laptev Sea Shelf during the Last Transgression // 2nd European conference on permafrost EUCOPII, 12—16 June 2005, Potsdam, Germany. Programme and Abstracts, 2005, p. 162—163.
- Knittel K., Boetius A.** Anaerobic oxidation of methane: progress with an unknown process // *Microbiology*, 2009, v. 63, p. 311—334.
- Kristjansson J.K., Schönheit P., Thauer R.K.** Different K_s values for hydrogen of methanogenic bacteria and sulfate-reducing bacteria: an explanation for the apparent inhibition of methanogenesis by sulfate // *Arch. Microbiol.*, 1982, v. 131 (3), p. 278—282.
- Ladygina N.A., Dedyukhina E.G., Vainshtein M.B.** Review on microbial synthesis of hydrocarbons // *Process Biochem.*, 2006, v. 41, № 5, p. 1001—1014.
- Leifer I., Chernykh D., Shakhova N., Semiletov I.** Sonar gas flux estimation by bubble insonification: Application to methane bubble fluxes from the East Siberian Arctic Shelf seabed // *The Cryosphere*, 2017, v. 11, p. 1333—1350.
- Lengeler J.W.** *Biology of the prokaryotes*. Stuttgart, Thieme, 1999, p. 796.
- Luchin V.A., Semiletov I.P., Weller G.E.** Changes in the Bering Sea region: atmosphere — ice — water system in the second half of the twentieth century // *Progress Oceanogr.*, 2002, v. 55, № 1—2, p. 23—44.

Macdonald R.W., Anderson L.G., Christensen J.P., Miller L.A., Semiletov I.P., Stein R. The Arctic Ocean: budgets and fluxes // Carbon and nutrient fluxes in continental margins: A global synthesis / Eds. K.-K. Liu, L. Atkinson, R. Quinones, L. Talaue-McManus. Springer-Verlag, 2008, p. 291—303.

Matsueda H., Handa N., Inoue I., Takano H. Ecological significance of salp fecal pellets collected by sediment traps in the eastern North Pacific // *Mar. Biol.*, 1986, v. 91, p. 421—431.

Matsumoto G.I., Watanuki K. Geochemical features of hydrocarbon and fatty acid in sediments of the inland hydrothermal environments of Japan // *Org. Geochem.*, 1990, v. 15, p. 199—208.

Medeiros P.M., Simoneit B.R.T. Gas chromatography coupled to mass spectrometry for analyses of organic compounds and biomarkers as tracers for geological, environmental, and forensic research // *J. Separat. Sci.*, 2007, v. 30, p. 1516—1536.

Michaelis W., Seifert R., Nauhaus K., Treude T., Thiel V., Blumenberg M., Knittel K., Gieseke A., Peterknecht K., Pape T., Boetius A., Amann R., Jorgenson B.B., Widdel F., Peckmann J., Pimenov N., Gulin M.B. Microbial reefs in the black sea fueled by anaerobic methane oxidation // *Science*, 2002, v. 297, p. 1013—1015.

Moldowan J.M., Fago F.J., Carlson R.M.K., Young D.C., Van Duyn G., Clardy J., Schoell M., Pilling C.T., Watt D.S. Rearranged hopanes in sediments and petroleum // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, v. 55, p. 3333—3353.

Nicol'sky D., Shakhova N. Modeling sub-sea permafrost in the East-Siberian Arctic Shelf: the Dmitry Laptev Strait // *Environ. Res. Lett.*, 2010, v. 5.

Nicol'sky D.J., Romanovsky V.E., Romanovskii N.N., Kholodov A.L., Shakhova N.E., Semiletov I.P. Modeling sub-sea permafrost in the East Siberian Arctic Shelf: The Laptev Sea region // *J. Geophys. Res.*, 2012, v. 117, № F3.

Oremland R.S., Culbertson C.W. Importance of methane-oxidizing bacteria in the methane budget as revealed by the use of a specific inhibitor // *Nature*, 1992, v. 356, p. 421—423.

Osborne K.A., Gray N.D., Sherry A., Leary P., Mejha O., Bischoff J., Rush D., Sidgwick F.R., Birgel D., Kalyuzhnaya M.G., Talbot H.M. Methanotroph-derived bacteriohopanepolyol signatures as a function of temperature related growth, survival, cell death and preservation in the geological record // *Environ. Microbiol. Rep.*, 2017, v. 9 (5), p. 492—500.

Overduin P.P., Hubberten H.-W., Rachold V., Romanovskii N., Grigoriev M.N., Kasym'skaya M. Evolution and degradation of coastal and offshore permafrost in the Laptev and East Siberian Seas during the last climatic cycle. Coastal changes: Interrelation of climate and geological processes // *Geol. Soc. Amer. Spec. Pap.*, 2007, v. 426, p. 97—111.

Peckmann J., Thiel V., Michaelis W., Clari P., Gail-lard C., Martire L., Reitner J. Cold seep deposits of Beauvoisin (Oxfordian; southeastern France) and Marmorito (Miocene; northern Italy): microbially induced authigenic carbonates // *Int. J. Earth Sci.*, 1999, v. 88, p. 60—75.

Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The biomarker guide. 2nd ed., Part I. Biomarkers and isotopes in the environmental and human history; Part II. Biomarkers and isotopes in petroleum exploration and Earth history. Cambridge, Cambridge University Press, 2005, 1155 p.

Pipko I.I., Semiletov I.P., Pugach S.P., Wählström I., Anderson L.G. Interannual variability of air-sea CO₂ fluxes and carbon system in the East Siberian Sea // *Biogeosciences*, 2011, v. 8, p. 1987—2007.

Pipko I.I., Pugach S.P., Semiletov I.P., Anderson L.G., Shakhova N.E., Gustafsson Ö., Repina I.A., Spivak E.A., Charkin A.N., Salyuk A.N., Shcherbakova K.P., Panova E.V., Dudarev O.V. The dynamics of the carbon dioxide system in the outer shelf and slope of the Eurasian Arctic Ocean // *Ocean Sci.*, 2017, v. 13, p. 997—1016.

Pomerantsev A.L. Chemometrics in Excel. Wiley, 2014, 332 p.

Prahl F.G., Hayes J., Xie T.-M. Diploptene: an indicator of terrigenous organic carbon in Washington coastal sediments // *Limnol. Oceanogr.*, 1992, v. 37 (6), p. 1290—1299.

Proshutinsky A., Timmermans M.-L., Ashik I., Beszczynska-Moeller A., Carmack E., Frolov I., Ingvaldsen R., Itoh M., Kikuchi T., Krishfield R., McLaughlin F., Loeng H., Nishino S., Puickart R., Rabe B., Rudels B., Semiletov I., Schauer U., Shakhova N., Shimada K., Sokolov V., Steele M., Toole J., Weingarther T., Williams W., Woodgate R., Yamamoto-Kawai M., Zimmermann S. The Arctic Ocean. State of the climate in 2011 // *Bull. Amer. Meteorol. Soc.*, 2012, v. 93 (7), S142—S145.

Pugach S.P., Pipko I.I., Shakhova N.E., Shirshin E.A., Perminova I.V., Gustafsson Ö., Bondur V.G., Ruban A.S., Semiletov I.P. DOM and its optical characteristics in the Laptev and East Siberian seas: Spatial distribution and inter-annual variability (2003 — 2011) // *Ocean Sci.*, 2018, v. 14, p. 87—103.

Rachold V., Alabyan A., Hubberten H.-W., Korotaev V.N., Zaitsev A.A. Sediment transport to the Laptev Sea—hydrology and geochemistry of the Lena River // *Polar Res.*, 1996, v. 15 (2), p. 183—196.

- Rieley G., Collier R.J., Jones D.M., Eglinton G.** Biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K.: I. Source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record // *Org. Geochem.*, 1991, v. 17, p. 901—912.
- Rohmer M., Bouvier-Nave P., Ourisson G.** Distribution of hopanoid triterpenes in prokaryotes // *J. Gen. Microbiol.*, 1984, v. 130, p. 1137—1150.
- Ruff S.E., Arnds J., Knittel K., Amann R., Wegener G., Ramette A., Boetius A.** Microbial communities of deep-sea methane seeps at Hikurangi continental margin (New Zealand) // *PLoS One*, 2013, Sep 30; v. 8 (9), <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0072627>.
- Rush D., Osborne K.A., Birgel D., Kappler A., Hirayama H., Peckmann J., Poulton S.W., Nickel J.C., Mangelsdorf K., Kalyuzhnaya M., Sidgwick F.R., Talbot H.M.** The bacteriohopanepolyol inventory of novel aerobic methane oxidizing bacteria reveals new biomarker signatures of aerobic methanotrophy in marine systems // *PLoS One*, 2016, Nov. 8, v. 11 (11), <http://doi.org/10.1371/journal.pone.0165635>.
- Salvado J.A., Tesi T., Sundbom M., Karlsson E., Krusa M., Semiletov I.P., Panova E., Gustafsson Ö.** Contrasting composition of terrigenous organic matter in the dissolved, particulate and sedimentary organic carbon pools on the outer East Siberian Arctic Shelf // *Biogeosciences*, 2016, v. 13, p. 6121—6138.
- Sánchez-García L., Alling V., Pugach S., Vonk J., van Dongen B., Humborg C., Dudarev O., Semiletov I., Gustafsson Ö.** Distribution, sources and inventories of particulate organic carbon in the Laptev and East Siberian Seas // *Global Biogeochem. Cycles*, 2011, v. 25 (2), GB2007.
- Sapart C.J., Shakhova N., Semiletov I., Jansen J., Szidat S., Kosmach D., Dudarev O., van der Veen C., Egger M., Sergienko V., Salyuk A., Tumskey V., Tison J.L., Rockmann T.** The origin of methane in the East Siberian Arctic Shelf unraveled with triple isotope analysis // *Biogeosciences*, 2017, v. 14, p. 2283—2292.
- Savelieva N.I., Semiletov I.P., Vasilevskaya L.N., Pugach S.P.** A climate shift in seasonal values of meteorological and hydrological parameters for Northeastern Asia // *Prog. Oceanogr.*, 2000, v. 47, № 2—4, p. 279—297.
- Selver A.D., Sparkes R.B., Bischoff J., Talbot H.M., Gustafsson Ö., Semiletov I.P., Dudarev O.V., Boulton S., van Dongen B.E.** Distributions of bacterial and archaeal membrane lipids in surface sediments reflect differences in input and loss of terrestrial organic carbon along a cross-shelf Arctic transect // *Org. Geochem.*, 2015, v. 83—84, p. 16—26.
- Semiletov I.P., Pipko I.I., Pivovarov N.Ya., Popov V.V., Zimov S.A., Voropaev Yu.V., Daviodov S.P.** Atmospheric carbon emissions from northern lakes: a factor of global significance // *Atmos. Environ.*, 1996, v. 30, p. 1657—1671.
- Semiletov I.P., Savelieva N.I., Weller G.E., Pipko I.I., Pugach S.P., Gukov A.Yu., Vasilevskaya L.N.** The dispersion of Siberian river flows into coastal waters: meteorological, hydrological and hydrochemical aspects // *The freshwater budget of the Arctic Ocean. NATO Meeting/NATO ASI Series / Ed. E.L. Lewis. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 2000, p. 323—367.*
- Semiletov I., Shakhova N., Romanovsky V.** Methane climate forcing and methane observations in the Siberian Arctic land—shelf system // *World Resour. Rev.*, 2004, v. 16 (4), p. 503—541.
- Semiletov I.P., Pipko I.I., Shakhova N.E., Dudarev O.V., Pugach S.P., Charkin A.N., McRoy C.P., Kosmach D., Gustafsson Ö.** Carbon transport by the Lena River from its headwaters to the Arctic Ocean, with emphasis on fluvial input of terrestrial particulate organic carbon vs. carbon transport by coastal erosion // *Biogeosciences*, 2011, v. 8, p. 2407—2426.
- Semiletov I.P., Shakhova N.E., Sergienko V.I., Pipko I.I., Dudarev O.** On carbon transport and fate in the East Siberian Arctic land—shelf—atmosphere system // *Environ. Res. Lett.*, 2012, v. 7.
- Semiletov I.P., Shakhova N. E., Pipko I.I., Pugach S.P., Charkin A.N., Dudarev O.V., Kosmach D.A., Nishino S.** Space—time dynamics of carbon stocks and environmental parameters related to carbon dioxide emissions in the Buor-Khaya Bay of the Laptev Sea // *Biogeosciences*, 2013, v. 10, p. 5977—5996.
- 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 // *Nat. Geosci.*, 2016, v. 9, p. 361—365.
- Shakhova N.E., Semiletov I.P.** Methane hydrate feedbacks / Eds. M. Sommerkorn, S. Joy Hassol // *Arctic climate feedbacks: global implications. WWF International Arctic Programme, 2009, p. 81—92.*
- Shakhova N., Semiletov I., Salyuk A., Yusupov V., Kosmach D., Gustafsson Ö.** Extensive methane venting to the atmosphere from sediments of the East Siberian Arctic Shelf // *Science*, 2010a, v. 327, p. 1246—1250.
- Shakhova N., Semiletov I., Leifer I., Rekant P., Salyuk A., Kosmach D.** Geochemical and geophysical evidence of methane release from the inner East Siberian Shelf // *J. Geophys. Res.*, 2010b, v.115, [doi:10.1029/2009JC005602](https://doi.org/10.1029/2009JC005602).

Shakhova N., Semiletov I., Leifer I., Sergienko V., Salyuk A., Kosmach D., Chernykh D., Stubbs C., Nicolsky D., Tumskoy V., Gustafsson Ö. Ebullition and storm-induced methane release from the East Siberian Arctic Shelf // *Nat. Geosci.*, 2014, № 7, p. 64—70.

Shakhova N., Semiletov I., Sergienko V., Lobkovsky L., Yusupov V., Salyuk A., Salomatina A.A., Chernykh D., Kosmach D., Pantelev G., Nicolsky D., Samarkin V., Joye S., Charkin A., Dudarev O., Meluzov A., Gustafsson Ö. The East Siberian Arctic Shelf: towards further assessment of permafrost-related methane fluxes and role of sea ice // *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 2015, v. 373, № 2052, p. 20140451.

Shakhova N., Semiletov I., Gustafsson O., Sergienko V., Lobkovsky L., Dudarev O., Tumskoy V., Grigoriev M., Mazurov A., Salyuk A., Ananiev R., Koshurnikov A., Kosmach D., Charkin A., Dmitrevsky N., Karnaukh V., Gunar A., Meluzov A., Chernykh D. Current rates and mechanisms of subsea permafrost degradation in the East Siberian Arctic Shelf // *Nat. Commun.*, 2017, v. 8, doi: 10.1038/ncomms15872.

Shiojima K., Arai Y., Masuda K., Takase Y., Ageta T., Ageta H. Mass-spectra of pentacyclic triterpenoids // *Chem. Pharm. Bull.*, 1992, v. 40 (7), p. 1683—1690.

Silva T.R., Lopes S.R.T., Spori G., Knoppers B.A., Azevedo D. Evaluation of anthropogenic inputs of hydrocarbon in sediment cores from a tropical Brazilian estuarine system // *Microchem. J.*, 2013, v. 109, p. 178—188.

Simoneit B.R.T. Biomarkers (molecular fossils) as a geochemical indicators of life // *Adv. Space Res.*, 2004, v. 33, p. 1255—1261.

Smith F.A., Wing S.L., Freeman K.H. Magnitude of the carbon isotope excursion at the Paleocene–Eocene thermal maximum: the role of plant community change // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, v. 262, p. 50—65.

Stein R., Rullkötter J., Littke R., Schaefer R.G., Welte D.R. Organofacies reconstruction and lipid geochemistry of sediments from the Galicia Margin, Northeast Atlantic (ODP Leg 103) // *Proc. Ocean Drilling Proj. Sci. Res.*, 1988, v. 103, p. 567—585.

Stroh J.N., Pantelev G., Kirillov S., Makhotin M., Shakhova N. Sea-surface temperature and salinity product comparison against external in situ data in the Arctic Ocean // *J. Geophys. Res. Oceans*, 2015, v. 120, p. 7223—7236.

Sun Y.-Z., Puttmann W. Oxidation of organic matter in the transition zone of the Zechstein Kupferschiefer from the Sangerhausen Basin, Germany // *Energy Fuels*, 2001, v. 15, p. 817—829.

Talbot H.M., Summons R.E., Jahnke L.L., Cockell C.S., Rohmer M., Farrimond P. Cyanobacterial bacteriohopanepolyol signatures from cultures and natural environmental settings // *Org. Geochem.*, 2008, v. 39, p. 232—263.

Talbot H.M., Handley L., Spencer-Jones C.L., Dinga B.J., Schefuß E., Mann P., Poulsen J.R., Spencer R.G.M., Wabakanhanzi J.N., Wagner T. Variability in aerobic methane oxidation over the past 1.2 Myrs recorded in microbial biomarker signatures from Congo fan sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2014, v. 133, p. 387—401.

Talbot H.M., McClymont E.L., Inglis G.N., Evershed R.P., Pancost R.D. Origin and preservation of bacteriohopanepolyol signatures in Sphagnum peat from Bissendorfer Moor (Germany) // *Org. Geochem.*, 2016, v. 97, p. 95—110.

Tesi T., Semiletov I., Hugelius G., Dudarev O., Kuhry P., Gustafsson Ö. Composition and fate of terrigenous organic matter along the Arctic land–ocean continuum in East Siberia: Insights from biomarkers and carbon isotopes // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2014, v. 133, p. 235—256.

Tesi T., Semiletov I., Dudarev O., Andersson A., Gustafsson Ö. Matrix association effects on hydrodynamic sorting and degradation of terrestrial organic matter during cross-shelf transport in the Laptev and East Siberian shelf seas // *J. Geophys. Res. Biogeosci.*, 2016, v. 121 (3), p. 731—752.

Thiel V., Peckmann J., Richnow H.H., Luth U., Reitner J., Michaelis W. Molecular signals for anaerobic methane oxidation in Black Sea seep carbonates and a microbial mat // *Mar. Chem.*, 2001, v. 73, p. 97—112.

Thomas D.N., Fogg G.E., Convey P., Fritsen C.H., Gili J.-M., Gradinger R., Laybourn-Parry J., Reid K., Walton D.W.H. The biology of Polar regions. Oxford University Press, 2008, 394 p.

Tissot B.P., Welte D.H. Petroleum formation and occurrence. New York, Springer-Verlag, 1984, 504 p.

Timmers P.H.A., Suarez-Zuluaga D.A., van Rossem M., Diender M., Stams A.J.M., Plugge C.M. Anaerobic oxidation of methane associated with sulfate reduction in a natural freshwater gas source // *The ISME J.*, 2016, v.10, p.1400—1412.

Vetrov A.A., Romankevich E.A. The organic carbon cycle in the Russian Arctic seas. Berlin, Springer, 2004, 331 p.

Volkman J.K., Zhang Z., Xie X., Qin J., Borjigin T. Biomarker evidence for Botryococcus and a methane cycle in the Eocene Huadian oil shale, NE China // *Org. Geochem.*, 2015, v. 78, p. 121—134.

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, v. 489 (7414), p. 137—140.

Vonk J.E., Semiletov I.P., Dudarev O.V., Eglinton T.I., Andersson A., Shakhova N., Charkin A., Heim B., Gustafsson O. Preferential burial of permafrost derived organic carbon in Siberian Arctic shelf waters // *J. Geophys. Res. Oceans*, 2014, v. 119 (12), p. 8410—8421.

Wagner D., Lipski A., Embacher A., Gattinger A. Methane fluxes in permafrost habitats on the Lena Delta: effects of microbial community structure and organic matter quality // *Environ. Microbiol.*, 2005, v. 7 (10), p. 1582—1592.

Wenger L.M., Davis C.L., Isaksen G.H. Multiple controls on petroleum biodegradation and impact on oil quality // *SPE Reserv. Eval. Eng.*, 2002, v. 5, p. 375—383.

Wightman F., Lighty D.L. Identification of phenylacetic acid as a natural auxin in the shoots of higher plants // *Physiologia Plantarum*, 1982, v. 55 (1), p. 17—24.

Xiao X., Fahl K., Muller J., Stein R. Sea-ice distribution in the modern Arctic Ocean: Biomarker records from trans-Arctic Ocean surface sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2015, v. 155, p. 16—29.

Yunker M.B., Macdonald R.W., Cretney W.J., Fowler B.R., McLaughlin F.A. Alkane, terpene and polycyclic aromatic hydrocarbon geochemistry of the Mackenzie River and Mackenzie shelf: Riverine contributions to Beaufort Sea coastal sediment // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, v. 57, p. 3041—3061.

Yunker M.B., Macdonald R.W., Veltkamp D.J., Cretney W.J. Terrestrial and marine biomarkers in a seasonally ice-covered Arctic estuary: Integration of multivariate and biomarker approaches // *Mar. Chem.*, 1995, v. 49, p. 1—50.

Yunker M.B., Backus S.M., Pannatier E.G., Jeffries D.S., Macdonald R.W. Sources and significance of alkane and PAH hydrocarbons in Canadian Arctic rivers // *Estuarine Coastal Shelf Sci.*, 2002, v. 55, p. 1—31.

Zhu C., Wagner T., Talbot H.M., Weijers J.W.H., Pan J.-M., Pancost R.D. Mechanistic controls on diverse fates of terrestrial organic components in the East China Sea // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2013, v. 117, p. 129—143.

*Рекомендована к печати 22 мая 2019 г.
Л.М. Бурштейном*

*Поступила в редакцию 10 мая 2018 г.,
после доработки — 19 апреля 2019 г.*