

## ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО МИРОВОГО ОКЕАНА

Е.А. Романкевич, А.А. Ветров, В.И. Пересыпкин

*Институт океанологии РАН, 117997, Москва, Нахимовский просп., 36, Россия*

Обобщены накопленные данные по синтезу, поступлению, разложению органического вещества (ОВ) в толще вод и современных донных осадках. Рассчитаны наиболее вероятные значения продукции и масс ОВ в Мировом океане, суммарное поступление  $C_{\text{орг}}$  с суши, величины потоков речного, эолового, абразионного ОВ в океан. Приведены карты коэффициентов фоссилизации, распределения и накопления ОВ в донных осадках Мирового океана. Дано численное выражение главного циркумконтинентального закона накопления ОВ в океане. Кратко рассмотрен состав живого вещества океана, суши и Земли в целом и органохимические характеристики донных осадков.

*Органическое вещество, углерод, потоки, массы, синтез, деструкция, накопление в осадках, коэффициенты фоссилизации, органо-химический состав, Мировой океан.*

## ORGANIC MATTER OF THE WORLD OCEAN

E.A. Romankevich, A.A. Vetrov, and V.I. Peresyupkin

Available data on synthesis, input, and decomposition of organic matter (OM) in the water column and recent bottom sediments of the World Ocean are generalized. The most reliable values of OM production and masses in the ocean, the total supply of organic carbon, and the input of terrigenous OM with coastal erosion, river runoff, and eolian matter are estimated. Maps of fossilization coefficients, distribution, and accumulation of OM in recent bottom sediments of the World Ocean are presented. A numerical expression is proposed for the main circumcontinental pattern of OM accumulation in the ocean. The group and elemental compositions of living matter of the ocean, land, and the Earth as a whole and the organic composition of bottom sediments are briefly considered.

*Organic matter, carbon, fluxes, masses, synthesis, destruction, accumulation in sediments, fossilization coefficients, organic composition, World Ocean*

## ВВЕДЕНИЕ

Положение о планетарной геологической роли живого и неживого ОВ является фундаментальной основой учения В.И. Вернадского о биосфере [Вернадский, 1965]. Захоронение ОВ в осадках конечных водоемов стока свидетельствует о неполной сбалансированности процесса синтеза—разложения ОВ, который в разных обстановках осадконакопления различается в сотни раз. Состав продуктов катагенеза ОВ во многом унаследован от состава ОВ, поступившего на дно и измененного в диагенезе биогеохимическими процессами.

Круговорот углерода определяет многие параметры, необходимые для генерации нефти и газа, газовый обмен между геосферами, потоки почти всех химических элементов, многие из которых функционально связаны с потоками ОВ.

Цель настоящей работы — изложить некоторые основные результаты, накопленные при изучении ОВ морей и океанов, включая донные осадки.

## ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ВОПРОСЫ МЕТОДОЛОГИИ ИЗУЧЕНИЯ

За последние 50 лет получены наиболее общие результаты: **во-первых**, увеличение в тысячи раз массива количественных данных, характеризующих потоки и распределение углерода в составе газообразных, растворенных и взвешенных в водной среде веществ, а также в донных осадках. Это позволило уточнить многие параметры органической и неорганической составляющих цикла углерода. **Во-вторых**, сформулирована концепция системного изучения, которая включает мультидисциплинарное рассмотрение данных для решения четко поставленной задачи, анализ наиболее вероятных гипотез и альтернатив, выбор необходимого и достаточного набора параметров измерений, их точности и дискретности, сочетания наблюдений *in situ* и спутниковых, оценка ошибок разной природы (неверная логическая схема, рассмотрение открытых систем как закрытых, внутренняя противоречивость модели и т. д.). Показано,

Биомасса, продукция и состав живого вещества Земли [Romankevich, 1990; с изменениями]

Характеристика	Площадь, 10 <sup>6</sup> км <sup>2</sup>	Биомасса, 10 <sup>15</sup> г С <sub>орг</sub> <sup>1</sup>	Продукция, 10 <sup>15</sup> г С <sub>орг</sub> в год	Состав, % от общей биомассы						Элементный состав органического вещества, % от общего						
				Влажное вещество		Сухое вещество		Органическое вещество		C	H	O	N	S		
				Вода	Органическое <sup>2</sup>	Зола	Органическое <sup>2</sup>	Зола	Протеины						Углеводы <sup>3</sup>	Липиды
				Органическое <sup>2</sup>	Зола	Органическое <sup>2</sup>	Зола	Протеины	Углеводы <sup>3</sup>	Липиды	Лигнин					
Суша	149	560–1170(738) 4–11(8)	53–80 (70)	38 (18)	2	95	5	5 60	62 20	27 —	27 —	27 (27)	7	41.3	2	0.5
Океан	316	0.9–1.9(1.7) 2.1–3.2(2.3)	30–187 (71) <sup>5</sup>	13 (7)	10	56 (30)	44	51 71	39 13	10 16	10 16	Следы	7.4	29.1	10.4	2.0
Земля в целом <sup>4</sup>	510	740 10.3 (~750)	83–196 (141)	38; 25	2; 5	95; 83	5; 17	5; 28	62; 50	6; 8	27; 14	48.2; 48.2	7.0; 7.2	41.3; 37.2	2; 5.4	0.5; 0.9

<sup>1</sup> Над чертой — растения, под чертой — животные и бактерии, в скобках среднее значение.

<sup>2</sup> В скобках содержание С<sub>орг</sub> (48–49 % от общей концентрации органического вещества).

<sup>3</sup> Включая хитин.

<sup>4</sup> Точкой с запятой отделены биомасса (первое значение) и годовая первичная продукция (второе значение).

<sup>5</sup> Продукция фитопланктона и фитобентоса без учета «склянного эффекта». Если учитывать «склянный эффект», то чистая продукция фитопланктона составляет 100·10<sup>9</sup> т С<sub>орг</sub> в год.

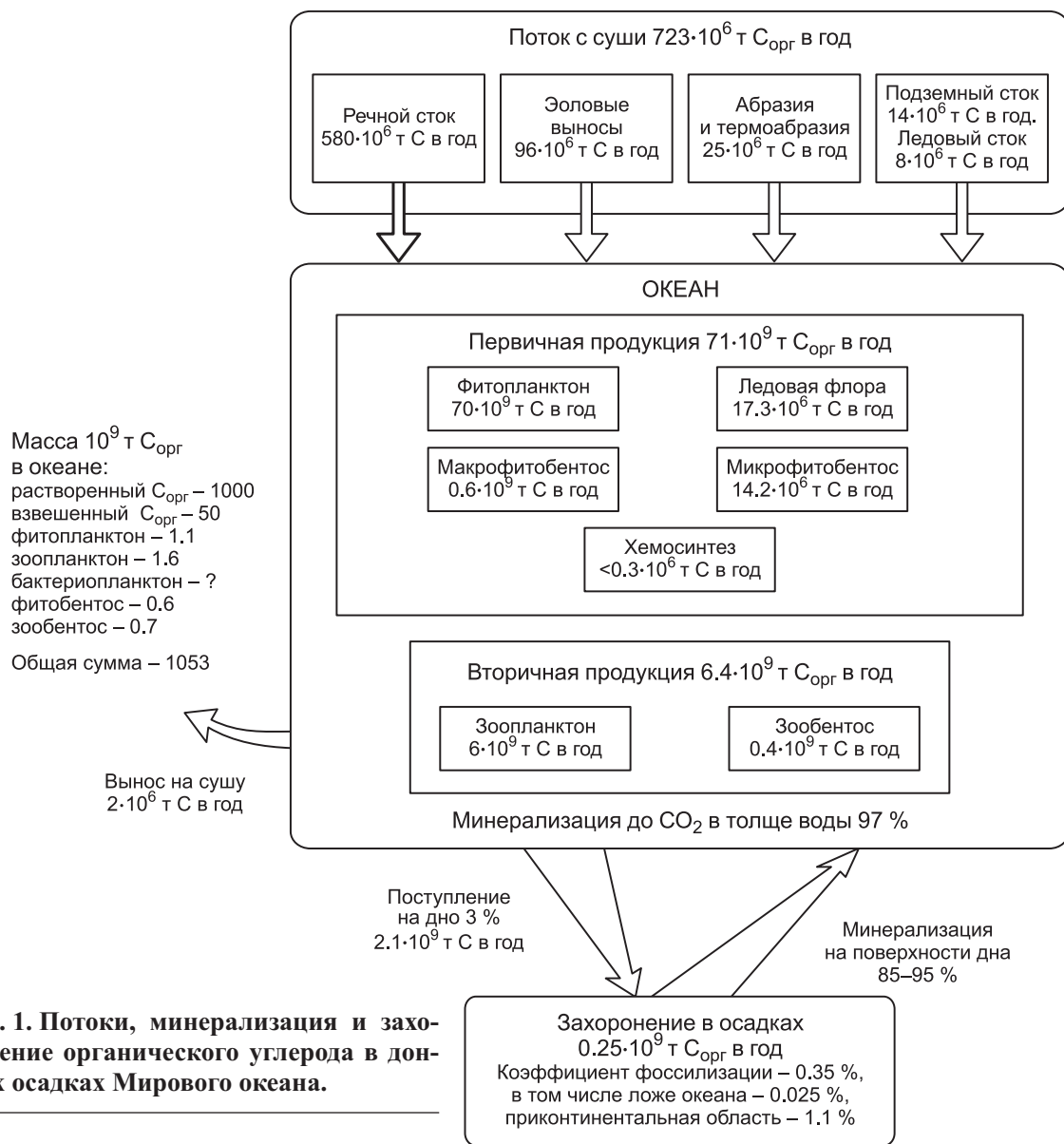
что только непротиворечивые балансовые данные, например, по С, N, P, биогеохимическим, органическим и другим показателям, могут претендовать на отражение реально существующей картины и результатов многофакторных процессов трансформации ОВ в биосфере. **В-третьих**, исследования состава, распределения и особенностей трансформации ОВ охватили все районы Мирового океана, в том числе моря Арктики и Антарктики. Появились оценки баланса органического и неорганического углерода в Мировом океане и его отдельных регионах. **В-четвертых**, достигнут большой прогресс в технике, приборном оснащении и методиках изучения ОВ, его потоков, фоссилизации и баланса (атомные, газовые, жидкостные хромато-масс-спектрометры, седиментационные ловушки, новые программы обработки наблюдений со спутников и полученных in situ).

### ОСНОВНЫЕ ФОРМЫ СУЩЕСТВОВАНИЯ УГЛЕРОДА В ОКЕАНЕ

В океане представлены все основные природные типы соединений углерода (органические, неорганические) и формы существования в среде. Общее содержание органического углерода (С<sub>орг</sub>) в Мировом океане, заключенное в биоте и неживой материи, оценивается соответственно 4·10<sup>15</sup> и 1100·10<sup>15</sup> г. Суммарная масса неорганического углерода (СО<sub>2</sub>, СО<sub>3</sub><sup>2-</sup>, НСО<sub>3</sub><sup>-</sup>) в океане во много раз больше (38 500·10<sup>15</sup> г). Главными формами существования органического углерода (и соответственно ОВ) являются растворенная (истинные растворенные соединения, частицы меньше 1 нм), коллоидная, включающая наносистемы (1–10 нм), высокодисперсные структуры (10–1000 нм), грубые коллоиды (1–100 мкм) и взвешенное ОВ (обычно частицы более 0.45 мкм, их масса в океане 50·10<sup>15</sup> г) и донные осадки (масса С<sub>орг</sub> для голоцена (1500–4000)·10<sup>15</sup> г), иловая вода, газогидраты. Количественные отношения между различными типами и формами существования углерода отражают подвижное равновесие в цикле трансформаций и круговорота веществ в Мировом океане.

### ИСТОЧНИКИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ОКЕАНЕ

Главный первичный источник ОВ в океане — это фитопланктон (рис. 1), ежегодно создающий (70–103)·10<sup>15</sup> г С<sub>орг</sub> [Виноградов, 2004]. К первичным источникам ОВ относится также продукция ледовых водорослей, фитобентоса (0.6·10<sup>15</sup> г С<sub>орг</sub> в год), которую создают не только макрофиты, но и живущие в илах диатомовые, а также часть продукции, создаваемой хемолитотрофами в рифтовых зонах океана (их протяженность около 60 тыс. км) и в холодных высачиваниях флюидов (сипах) [Лейн, 2003], широко развитых в морях и по периферии всех океанов. Масштабы бактери-



**Рис. 1. Поток, минерализация и захоронение органического углерода в донных осадках Мирового океана.**

ального хемосинтеза ОВ, идущего за счет окисления восстановленных соединений, поступающих из недр Земли, неизвестны. Приводимые в литературе оценки (0.02—0.6 % от продукции фотосинтеза) свидетельствуют о малом вкладе бактериального хемосинтеза в баланс ОВ в современном океане. В прежние эпохи его вклад в первичную продукцию был, видимо, значительно больше. Вопрос о первичном хемосинтезе, метаноокислении,  $CO_2$ -ассимиляции, масштабах и скоростях хемосинтеза в целом имеет значение для правильной оценки бактериальной переработки глубинного вещества и его роли в общем балансе и круговороте веществ в Мировом океане, а также выявления мест разгрузки биогенного метана и образования его газогидратов [Погодаева и др., 2007; Makogon et al., 2007].

К автохтонным источникам ОВ в океане добавляется более устойчивое к разложению ОВ, поступающее с суши ( $0.7 \cdot 10^{15}$  г  $C_{орг}$  в год). Существует пока количественно плохо оцененный (недооцененный) возвратный поток  $C_{орг}$  из толщи морских осадков в толщу вод и вынос  $C_{орг}$  в атмосферу и на сушу с поверхности океана [Романкевич и др., 2008]. По химическому составу живое ОВ, создаваемое на суше и в океане, различно по зольности (5 и 44 % соответственно), содержанию белков (5 и 62 %), углеводов (62 и 25 %), липидов (6 и 13 %) и лигнина (27 % и следы, см. таблицу). Существенные различия автохтонного и аллохтонного ОВ характерны также для их изотопного и элементного состава. Морское ОВ содержит больше азота, серы, микроэлементов и меньше кислорода.

Органическое вещество первичных продуцентов перерабатывается гетеротрофами и бактериями и поступает сравнительно быстро на дно (дни, недели) в составе пеллетного материала и остатков зоопланктонных организмов. Главными факторами, определяющими скорость оседания, являются размер пеллет,

их плотность и глубина бассейна. Без механизма пеллетного транспорта ОВ фитопланктона и большей части мелкого зоопланктона должно было практически полностью разлагаться в толще воды и не поступать в донные осадки [Лисицын, 2008]. Исключение отчасти составляют самые мелководные зоны осадконакопления в области приконтинентальных апвеллингов. По составу ОВ пеллетного материала существенно отличается от состава фито- и зоопланктона меньшим содержанием белков, N, P, большим полисахаридов, алифатических углеводородов, ароматических структур и появлением следов геополимеров (гуминовых веществ), имеющих иной молекулярный и изотопный состав. Растворенное ОВ, которое может утилизироваться в основном бактериями, представлено низкомолекулярными био- и геополимерами автохтонного (преобладают) и аллохтонного генезиса. Существует динамическое равновесие между генерацией — разложением этого ОВ, и океан не превращается в бульон из органических соединений. Если принять время существования в океане растворенного ОВ 500 лет в соответствии с глобальной системой циркуляции вод, то ежегодно должно разлагаться до конечных продуктов, переходить во взвесь и частично поступать на дно около  $2 \cdot 10^{15}$  г  $C_{орг}$  в год. Какая часть этого стойкого ОВ разлагается до конечных продуктов и возвращается в цикл углерода, а какая переходит в осадочный резервуар, пока неизвестно.

Таким образом, наиболее обоснованной оценкой первичной генерации ОВ в Мировом океане в процессах фито- и хемосинтеза и поступления ОВ с суши является около  $72 \cdot 10^{15}$  г  $C_{орг}$  в год.

### ПОТОКИ И ЗАХОРОНЕНИЕ ОВ В ДОННЫХ ОСАДКАХ

Основная масса ОВ с суши поступает с речным стоком в растворенной ( $210 \cdot 10^{12}$  г  $C_{орг}$  в год) и взвешенной форме ( $370 \cdot 10^{12}$  г  $C_{орг}$  в год, см. рис. 1) и распределяется в океане крайне неравномерно. Основная масса растворенного ОВ приходится на Атлантический, а взвешенного — на Индийский океан. По результатам последних исследований в Северный Ледовитый океан ежегодно с речным стоком поступает  $27 \cdot 10^{12}$  г  $C_{орг}$  [Stein, Macdonald, 2004].

Зона смешения речных и морских вод играет важную роль в осаждении различных форм ОВ, сорбции микроэлементов, дальности их распространения в океане [Лисицын, 2001]. Взвешенное ОВ на 40—90 % может оседать в эстуарных зонах и на прилегающем шельфе. Однако со временем часть осадков, обогащенных ОВ, под действием течений, гравитации и тектонических движений перезахороняется в области нижней части континентального склона и его подножия. Это определяет высокий коэффициент фоссилизации ОВ на континентальной окраине Мирового океана. Судьба растворенной доминирующей части ОВ речного стока иная. В зонах смешения речных и морских вод это в основной массе химически и биологически более устойчивое ОВ лишь в малой части (5—15 %) переходит во взвесь и поступает на дно [Amon, Benner, 1996; Cauwet, Sidorov, 1996; Vetrov, Romankevich, 2004].

Поток эолового ОВ является вторым после речного стока источником аллохтонного ОВ в океане ( $96 \cdot 10^{12}$  г  $C_{орг}$  в год). Частицы атмосферного аэрозоля различного происхождения поступают в океан в составе сухого гравитационного и влажного (дождь, снег) осаждения. Величина локальных потоков природного аэрозольного ОВ зависит от растительности, почв, климата, скорости выветривания и силы ветра [Шевченко, 2006; Романкевич и др., 2008]. Тропосферный перенос ОВ определяется общими законами циркуляции атмосферы.

Поток ОВ в океан в составе материала абразии и термоабразии в настоящее время пересмотрен и, видимо, еще недооценен ( $25 \cdot 10^{12}$  г  $C_{орг}$  в год). Расчеты пока не могут претендовать на точность из-за малого числа данных и больших колебаний содержания  $C_{орг}$  в материале осадочных криогенных толщ Арктики [Grigoriev et al., 2004; Романкевич и др., 2008].

Анализ материалов, выполненный в последние годы по разгрузке подземных вод, минующих реки, в область шельфа [Зверев, 2006], а также содержания в них ОВ, позволяет оценить суммарный поток ОВ в океан в  $14 \cdot 10^{12}$  г  $C_{орг}$  в год.

Разложение осаждающегося в водной толще ОВ до конечных продуктов составляет около 97 % от ОВ первичной продукции и поступления с суши. В процессе минерализации существенно изменяется соотношение автохтонного и аллохтонного вещества в пользу последнего. Наряду с микробильным разложением ОВ происходит ферментативный лизис клеток и растворение ОВ. Минерализация и растворение ОВ осуществляются, как правило, одновременно, но второй процесс по масштабу во много раз уступает первому.

Процессы разложения ОВ активно идут в двух зонах океана: в верхнем слое (0—200 м) и на границе вода—дно (придонная вода, нефелоидный слой и слой биотурбированных осадков). Основным механизмом выведения ОВ из верхнего «котла» биосинтеза и разложения ОВ в трофических сетях гетеротрофов и бактерий является пеллетный транспорт, обеспечивающий быстрое погружение органоминеральной более тяжелой субстанции. Пассивное осаждение частиц имеет резко подчиненное значение. Зависимость минерализации ОВ от глубины при оседании близка к гиперболической [Bishop, 1989], поэтому в пелагической части океана дна достигают лишь несколько процентов ОВ.

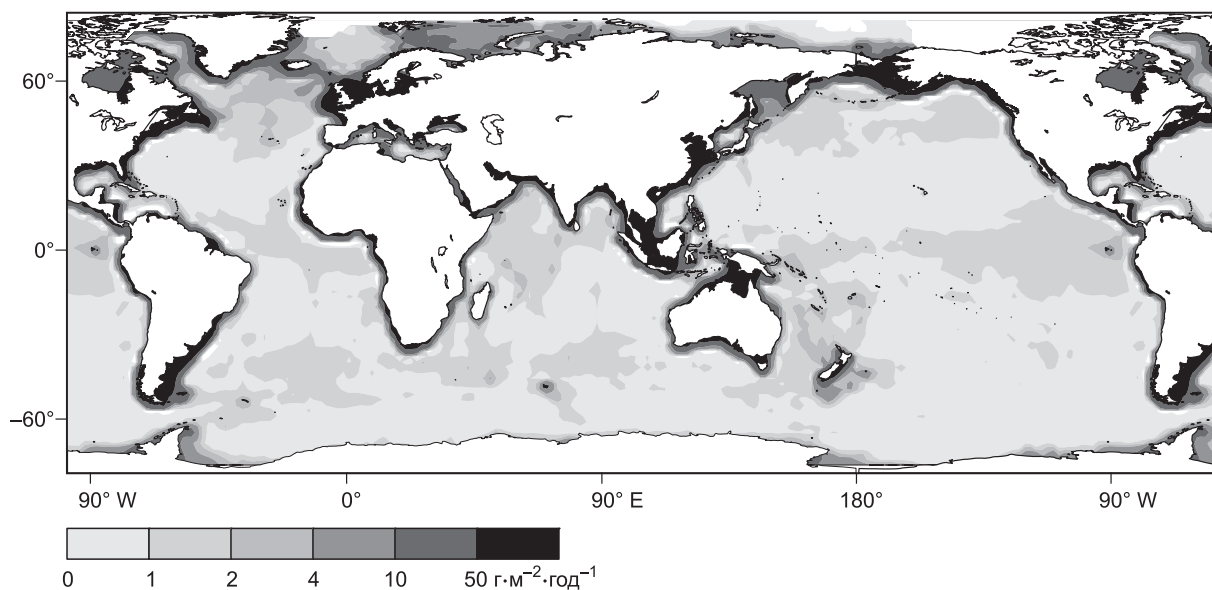


Рис. 2. Потоки  $C_{орг}$ , достигающие дна,  $г \cdot м^{-2} \cdot год^{-1}$ .

Мощность нижней зоны с высокими скоростями разложения ОВ колеблется от нескольких сантиметров до 1.5—2.0 м в районах лавинной седиментации и поступления больших масс сравнительно мало трансформированного ОВ. Именно эта зона определяет потоки со дна  $CO_2$ ,  $CH_4$  и других химических веществ в результате биотурбации, растворения, разложения, сорбции, конденсации, перераспределения форм, перехода биополимеров в геополимеры.

Разложение растворенного и взвешенного ОВ в верхнем слое вод океана происходит за счет использования организмами свободного кислорода. Сульфатредукция играет резко подчиненную роль и протекает здесь внутри частиц, обогащенных ОВ. Разложение его в нижней зоне трансформаций на 60—80 % также обеспечивается гетеротрофами, нуждающимися в свободном кислороде. Далее наступает этап господства сульфатредукторов, для которых необходим связанный кислород (сульфаты и др.), и метаноокисление. Величина общей минерализации ОВ на поверхности дна составляет 85—90 % от общего поступления ( $2.1 \cdot 10^{15}$  г  $C_{орг}$  в год). Оценить масштабы разложения ОВ в водной толще и на поверхности дна удалось после накопления данных о количественном распределении фильтрационной, сепарацион-

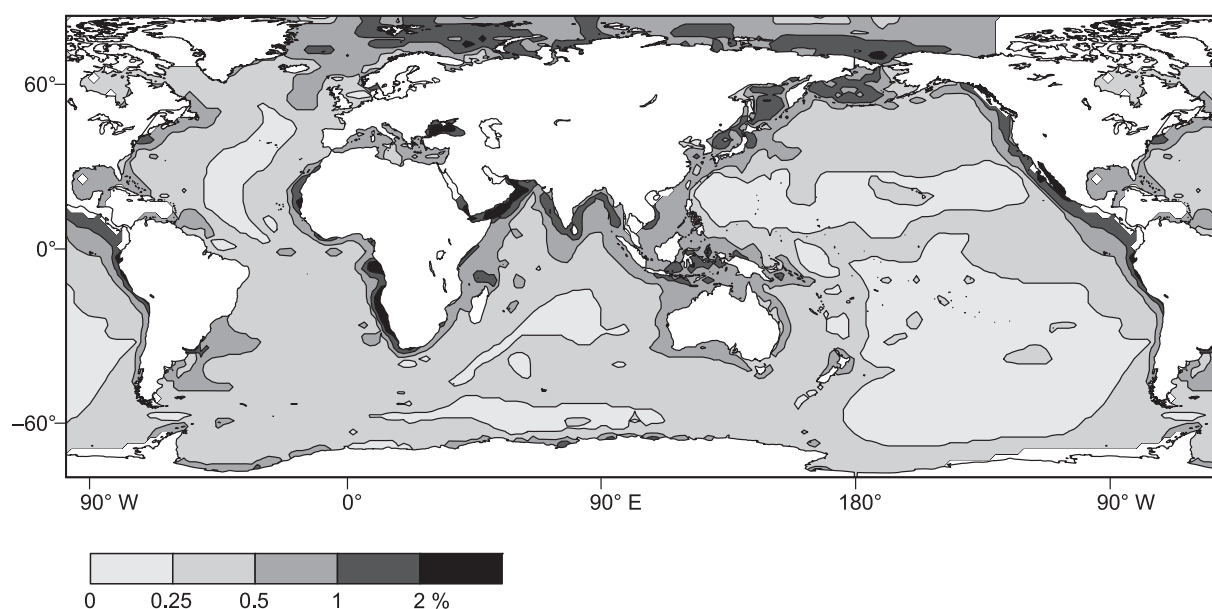
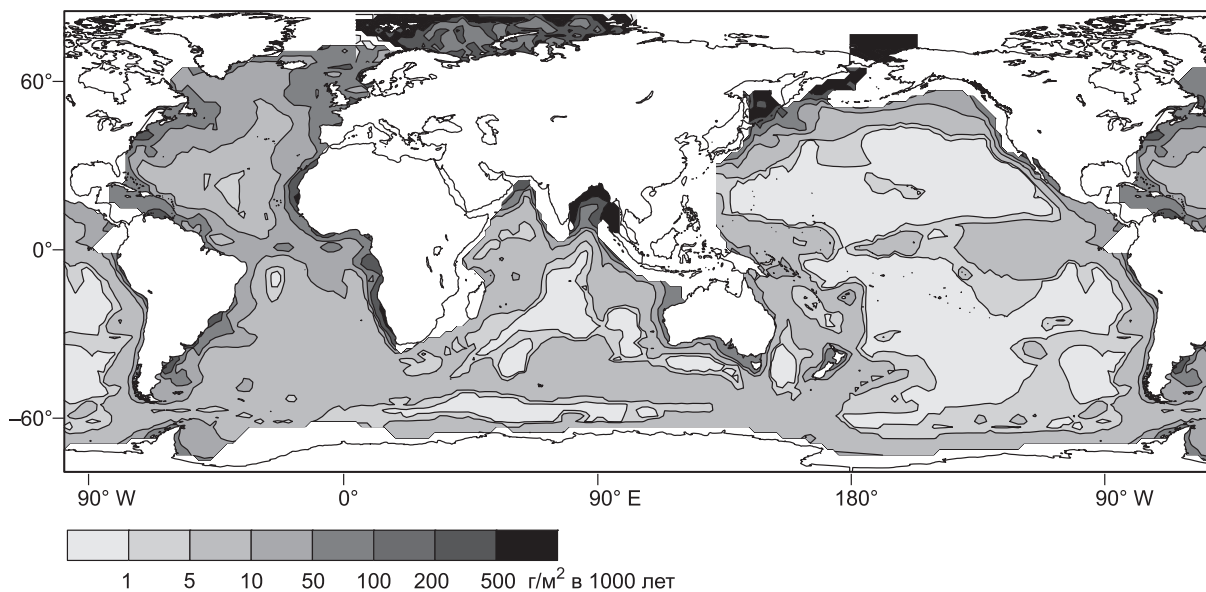


Рис. 3. Распределение  $C_{орг}$  в верхнем слое осадков Мирового океана.



**Рис. 4. Распределение абсолютных масс  $C_{орг}$  в Мировом океане,  $г \cdot м^{-2}$  в 1000 лет.**

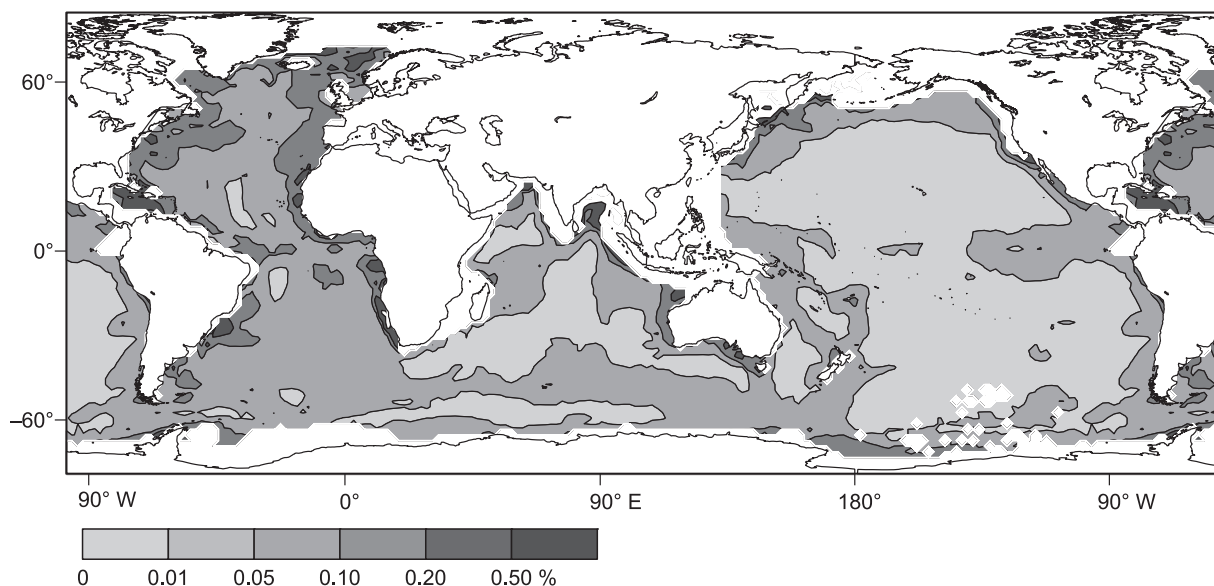
ной взвеси и материала седиментационных ловушек, а также скоростей накопления современных осадков. На нижеприводимых рисунках представлены карты потоков  $C_{орг}$ , достигающих дна (рис. 2), распределения процентных концентраций (рис. 3) и абсолютных масс  $C_{орг}$  (рис. 4), коэффициентов фоссилизации — КФ: отношение потока  $C_{орг}$ , захороненного в донных осадках, к суммарному потоку  $C_{орг}$ , поступающему в океан (рис. 5).

Главной особенностью накопления ОВ в осадках Мирового океана является циркумконтинентальный характер локализации  $C_{орг}$ , которая получила численное выражение для донных осадков. Просматривается также климатическая зональность, обусловленная существованием двух высокоширотных и одной экваториальной зоны повышенных концентраций  $C_{орг}$ . Установленные и предполагаемые скопления газогидратов в океане (около 200) приурочены к областям высоких седиментационных потоков, КФ и концентраций ОВ в осадках. Площадь океана, где отмечены газогидраты метана, составляет около  $320 \cdot 10^6$  км<sup>2</sup> (на суше около  $40 \cdot 10^6$  км<sup>2</sup>), а толщина осадков — 100—900 м. Оценки запаса газогидратов очень противоречивы —  $(1.5 \cdot 10^{16})$ — $(2 \cdot 10^{19})$  м<sup>3</sup>; наиболее вероятная оценка —  $(1.5—2.0) \cdot 10^{16}$  м<sup>3</sup>. Коммерческие скопления газогидратов метана в океане составляют около 15 % общих запасов [Макогон et al., 2007]. В балансе ОВ метановые гидраты не учитывались.

Если раньше выделяли пелагический тип диагенеза с длительным (млн лет) сохранением окислительной обстановки и шельфовый тип с высоким содержанием ОВ и почти полным отсутствием окисленного слоя, то реальная картина оказалась много сложнее. На континентальных склонах, их подножиях и на обширных прилегающих частях ложа океана, где захораниваются крупные массы ОВ, формируются турбидиты с содержанием  $C_{орг}$  до 4 % и практически без верхнего окисленного слоя. На шельфах существуют обширные районы, лишённые современных осадков, и затишные зоны с высокими скоростями осадконакопления и содержанием  $C_{орг}$  до 21—26 %.

Результатом изучения ОВ на стадии седиментогенеза и диагенеза является установление спектра фаций, благоприятных для накопления крупных масс ОВ. К ним относятся различные типы терригенных, кремнистых и карбонатных восстановленных осадков подводных окраин континентов и ряда глубоководных желобов, расположенных в зонах повышенной биологической продуктивности. Положение этих осадков почти не зависит от размещения широтных климатических зон, но во многом контролируется биопродуктивностью фотической зоны, общей степенью сбалансированности процессов синтеза и разложения ОВ и скорости его захоронения.

Наиболее перспективны для накопления крупных масс ОВ, исходного для нефти и газа, — это конус выноса крупных рек, континентальный склон и континентальное подножие [Романкевич, 1977; Троцюк, Марина, 1988; Лисицын, 2001, 2003]. На шельфе, если его рассматривать в целом как глобальную морфоструктуру,  $C_{орг}$  накапливается значительно меньше (10—15 % от общей суммы ОВ). Исключением являются в современную эпоху широкие шельфы Арктических морей России. В геологическом масштабе времени значительная часть ОВ шельфа будет перемещена на континентальный склон, его подножие, в глубоководные желоба и в составе этих отложений уйдет на глубины литосферы в зонах субдукции.



**Рис. 5. Коэффициенты фоссилизации ОВ в современных осадках океана.**

Особую роль как депо накопления преимущественно планктоногенного (Баренцево и Чукотское моря) и преимущественно терригенного ОВ (море Лаптевых и Восточно-Сибирское) играют Арктические моря России и Северный Ледовитый океан в целом. Здесь поток ОВ на дно при учете поступления планктоногенного и смешанного терригенного ОВ с суши достигает около 50 %, минерализация на поверхности дна — 89 %, а захоронение в осадках — 5.0 %, или около  $10 \cdot 10^6$  т  $C_{\text{орг}}$ /год. Это составляет 4 % от  $C_{\text{орг}}$ , которое захоранивается в осадках Мирового океана. Устойчивость терригенного и смешанного планктонно-терригенного ОВ, которое здесь преобладает, определяет, что на единицу площади Арктических морей в донных осадках захоранивается в 2.5 раза больше ОВ ( $2 \text{ т/км}^2$ ), чем в среднем на шельфе Мирового океана ( $0.8 \text{ т/км}^2$ ) [Романкевич, Ветров, 2001; Ветров и др., 2008].

#### ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО РИФТОВЫХ ЗОН ОКЕАНА

Гидротермальные образования на дне рифтовых долин в срединно-океанических хребтах (металлоносные осадки, сульфидные руды, постройки различного минерального состава, гидротермальные отложения) представляют уникальные объекты для исследования состава и генезиса углеводородов [Пересыпкин и др., 1999; Леин и др., 2003; Simoneit et al., 2004]. Они изучаются с 80-х годов прошлого столетия, т. е. с начала открытия таких систем. Следует отметить, что исследование современными методами ОВ рифтовых зон океана находится на начальной стадии. Это же относится и к рифтовым зонам на суше (оз. Байкал и др.) [Конторович и др., 2007].

В 1985 г. появилась первая работа, описывающая состав и особенности образования гидротермальных нефтей (термин ввел Б.Р.Т. Симонейт) северной части Восточно-Тихоокеанского поднятия — бассейн Гуаймас [Simoneit, 1985]. Образование углеводородов в бассейне связывалось с крекингом осадочного ОВ на контакте с горячими базальтовыми sillами. По данным работ [Леин и др., 2003; Simoneit et al., 2004], присутствие характерных липидных биомаркеров и изотопный состав углерода нафтоида ( $\delta^{13}\text{C} = 23.0 \text{ ‰}$ ), метана ( $\delta^{13}\text{C} = 45\text{—}50 \text{ ‰}$ ) и других углеродных соединений подтвердили термokatалитический синтез основной массы углеводородов из морского ОВ.

Отсутствие крупных обобщений по составу и генезису ОВ рифтовых зон океана лишь отчасти обусловлено трудностями получения качественного материала для геохимических исследований. Главной причиной этого являются: разница процессов между четырьмя выделенными зонами с разными скоростями спрединга [Дубынин, Ушаков, 2001], а также внутри каждой из них; разная степень вулканической активности, изменяющая циркуляцию воды с растворенными ОВ; различия взаимодействия воды с базальтами и ультраосновными породами над внутрикоровыми магматическими камерами. Выходящие из недр рудоносные растворы содержат большое количество восстановленных неорганических соединений, на основе которых протекает бактериальный хемосинтез и генерируется у дна новое биогенное ОВ, смешивающееся с термokatалитическим. Процессы бактериального хемосинтеза в рифтовых зонах протекают при высоком давлении вплоть до температур почти  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  и в настоящее время достаточно хорошо изучены [Леин, 2004].

В Институте океанологии РАН в течение многих лет с помощью глубоководных обитаемых аппаратов «Мир-1», «Мир-2» собрана и изучена уникальная коллекция гидротермальных растворов, взвеси, пород и руд, в которой непосредственно на борту НИС «Академик Мстислав Келдыш» количественно определены состав УВ, скорости микробных процессов  $\text{CO}_2$ -ассимиляции,  $\text{CH}_4$ -окисления, а в стационарных лабораториях — изотопный состав углерода различных соединений, C/N-отношения, проведены биохимические и хромато-масс-спектрометрические исследования. Основной объем работ выполнен в различных частях Срединно-Атлантического хребта и впадины Гуаймас [Пересыпкин и др., 1999; Леин и др., 2003; Simoneit et al., 2004].

Концентрации *n*-алканов в гидротермальных рудоносных отложениях, возникающих при взаимодействиях океанской воды с базальтами (осевые гидротермальные системы Брокен Спур, Снейк Пит, Лаки Страйк и ТАГ), низкие и колеблются в пределах 0.016—0.318 мкг/г сухого вещества. Анализ спектров УВ показал, что в толще реликтовых сульфидных труб «черных курильщиков» активно идут процессы как синтеза УВ, так и биодеградация ОВ микроорганизмами. Наличие «горба» нафтеновых соединений (в основном цикланов), составляющих основную часть выделенных органических соединений, подтверждает это предположение. В некоторых образцах наблюдается микробальное и термокаталитическое ОВ. При анализе хроматограмм зафиксированы значительные концентрации УВ C10—C16. Поскольку *n*-алканы C10—C14 практически не синтезируются гидротермальной биотой, а гексадекан (C16) не относится к числу доминирующих алканов морских организмов, то возможность термокаталитического синтеза нефтеподобных соединений более чем вероятна.

Следует отметить, что в генезисе УВ рифтовых зон океана большую роль играют бактерии, липиды которых в некоторых гидротермальных отложениях составляют 40 %. Отношение пристана к фитану (*i*-C19/*i*-C20) обычно меньше 1 и отражает влияние восстановительных условий на преобразование и сохранение ОВ в гидротермальных отложениях. Индекс нечетности (CPI), который также в среднем меньше 1, отражает термокаталитическую генерацию УВ в гидротермальных рудах. Накопление *n*-алканов с четным числом атомов углерода характерно для нефтей, образованных в процессе термокаталитического превращения биогенного ОВ. В морской воде, отобранной непосредственно над активными курильщиками, молекулярный состав УВ характеризуется большим содержанием *n*-алканов C10—C22. Это также подтверждает представление о термокаталитическом генезисе гидротермального ОВ и наложение на этот процесс мощного процесса бактериального хемосинтеза.

Известно, что гидротермальные системы рифтовых зон океана характеризуются геологическими, термодинамическими и геохимическими условиями, допускающими абиогенный ювенильный синтез УВ [Simoneit et al., 2004]. Однако каких-либо надежных молекулярных маркеров ювенильных органических соединений не обнаружено, хотя в лабораторных экспериментах неоднократно воспроизводился синтез высокомолекулярных алифатических и других органических соединений.

## СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ДОННЫХ ОСАДКОВ

В фундаментальной работе, основанной на анализе и ревизии громадного объема накопленных к началу 1980-х годов данных, Н.Б. Вассоевич [1973] сформулировал главные закономерности (их более 15), характеризующие ОВ современных и ископаемых осадков. Им четко указано, кем впервые были установлены эти закономерности (В.А. Успенским, Е.А. Рогозиной, О.А. Радченко, К.Ф. Родионовой и др.). Несмотря на громадный объем нового материала для осадков голоцена Мирового океана, ОВ которых вне рифтовых зон океана находится на стадии диагенеза, эти закономерности сохраняют свое значение и в настоящее время. Среди особенностей, характеризующих состав донных осадков океана, следует отметить несколько главных.

В составе ОВ донных осадков, а также взвеси и растворенного ОВ обнаружены основные типы органических соединений (алифатические, карбо- и гетероциклические) и многие их классы (углеводороды, спирты, амины, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и их сложные эфиры, аминокислоты, углеводы, аминоксахара, пептиды, витамины). Источником их поступления служат все морские организмы, поскольку первичное ОВ включается в трофические сети, где, например, аминокислоты, углеводы и липиды образуются из различных классов ОВ.

Основным процессом изменения химической природы ОВ на стадии диагенеза является гумификация — преимущественно ферментативная деполимеризация биомолекул и образование новых геополимеров, устойчивых вне организмов. Гуминовыми кислотами (ГК) и их ангидридными формами (нерастворимое остаточное органическое вещество — НОВ) сложена подавляющая часть ОВ донных осадков океана (60—95 %).

Размещения в океанах абсолютных масс ГК, феноловых кислот (ФК), НОВ, их элементный и изотопный состав, оптические свойства, содержание углеводов и аминокислот, функциональных групп и лигнина свидетельствуют о формировании их основной части в диагенезе (верхний слой осадков) и ге-



нетической связи с углеводно-протеиновым комплексом гидробионтов (сапротелевые кислоты и сапрогумины). Основная часть автохтонных ГК и ФК образуется по меланоидиновой реакции и отличается от аллохтонных ГК большим содержанием азота (2—7 %) и тяжелых металлов. Автохтонное НОВ генетически связано с ГК, но отличается большей карбонизацией, меньшим содержанием N и H. Для ГК и НОВ характерно наличие конденсированных ароматических структур, карбонильных и других кислород- и азотсодержащих группировок.

Изменение элементного состава взвешенного ОВ на стадии седиментогенеза выражается в том, что разложение N- и P-содержащих органических соединений соответственно происходит на 40 и 70 % быстрее, чем минерализация суммарного ОВ. Этот процесс протекает в толще донных осадков океана и прослежен до миоцена включительно. На стадиях седиментогенеза и диагенеза преобразование растворенных, взвешенных и осажденных липидов во всех обстановках (окислительных и восстановительных) направлено в сторону избирательного сохранения малополярных соединений, а в их составе углеводов, жирных кислот, иногда стероидов. Изменение изотопного состава углерода липидов служит хорошим индикатором степени биогенного преобразования ОВ. Содержание углеводов в ОВ современных морских осадков колеблется от <0.02 до 4.0 %. В их составе содержание цикланов составляет  $\geq 50$ , алканов —  $\leq 30$ , аренов — 10—15 %.

Основная часть нафтенных представлена моно- и бициклическими конденсированными и неконденсированными соединениями с большим числом разветвленных алкильных заместителей. Среди индивидуальных соединений широко распространены различные стераны и тритерпены.

Парафиновые УВ представлены в основном УВ нормального строения C15—C36; изопарафиновые УВ, как правило, присутствуют в малом количестве; из полизамещенных широко распространены изопрениан, фитан и пристан (1 %). Распределение *n*-алканов и их молекулярных соотношений — это очень хороший индикатор изменения фациальной обстановки осадконакопления, вклада терригенных компонентов и трансформации ОВ в целом. Наряду с УВ фенолы лигнина также являются безусловными индивидуальными индикаторами вклада терригенного вещества в осадконакопление.

Ароматические углеводороды осадков океана включают моноциклические (бензолы), бициклические неконденсированные и конденсированные, трициклические и полициклические (ПАУ) структуры. На бензолы и их производные приходится 50—80 % ароматических УВ, на ПАУ — обычно до 1 %. Геохимический фон ПАУ формируется в донных осадках океана под влиянием совокупности литолого-фациальных, климатических, пирогенных и антропогенных факторов. Содержание ПАУ в донных осадках варьирует от <3 до 9000 нг/г сухого осадка, но обычно находится в пределах 3—650 нг/г сухого вещества [Петрова и др., 2008]. Индивидуальный состав ПАУ, наряду с *n*-алканами и фенолами лигнина, является информативным индикатором процессов трансформации ОВ на стадиях седименто-, диа- и катагенеза.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа — это этап в реализации идеи системного рассмотрения цикла углерода в современном океане. Новые данные, полученные в России и за ее пределами, позволили уточнить ряд важнейших параметров круговорота углерода в океане, оценить потоки, распределение массы органического вещества в системе атмосфера—воды океана—донные осадки.

Величина первичной продукции океана оценивается в  $71 \cdot 10^{15}$  г С в год, что примерно равно первичной продукции суши. Общий поток органического вещества с суши составляет примерно  $0.7 \cdot 10^{15}$  г  $C_{орг}$  в год. Основной вклад в поток  $C_{орг}$  вносит речной сток растворенных ( $210 \cdot 10^{12}$  г  $C_{орг}$  в год) и взвешенных ( $370 \cdot 10^{12}$  г  $C_{орг}$  в год) веществ, а также эоловые поступления ( $96 \cdot 10^{12}$  г  $C_{орг}$  в год). В донных осадках Мирового океана захоранивается  $250 \cdot 10^{12}$  г  $C_{орг}$ , в том числе в отложениях приконтинентальных ( $240 \cdot 10^{12}$ ) и пелагических ( $10 \cdot 10^{12}$  г  $C_{орг}$  в год) районов океана. В арктических морях России в донных осадках ежегодно захоранивается около  $10 \cdot 10^{12}$  г  $C_{орг}$ , значительная часть которого приходится на аллохтонное вещество. Коэффициенты fossilization органического вещества в донных осадках подводной окраины Мирового океана составляют около 1.1 %, ложа океана — 0.025 % и Мирового океана в целом — 0.35 %.

Основная часть органического вещества в рифтовых зонах океана создается в процессе бактериального хемосинтеза. Важную роль здесь играют также процессы термокатализа ОВ осадочных толщ и ОВ океанской воды.

## ЛИТЕРАТУРА

**Вассоевич Н.Б.** Основные закономерности, характеризующие органическое вещество современных и ископаемых осадков // Природа органического вещества современных и ископаемых осадков. М., Наука, 1973, с. 11—59.

- Вернадский В.И.** Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. М., Наука, 1965, 373 с.
- Ветров А.А., Романкевич Е.А., Беляев Н.А.** Хлорофилл, первичная продукция, потоки и баланс органического углерода в море Лаптевых // *Геохимия*, 2008, № 10, с. 1122—1130.
- Виноградов М.Е.** Биологическая продуктивность океанических экосистем // *Новые идеи в океанологии* / Ред. М.Е. Виноградов, С.С. Лаппо. М., Наука, 2004, т. 1, с. 237—263.
- Дубинин Е.П., Ушаков С.А.** Океанический рифтогенез. М., ГЕОС, 2001, 293 с.
- Зверев В.П.** Подземные воды земной коры и геологические процессы. М., Научный мир, 2006, 256 с.
- Конторович А.Э., Каширцев В.А., Москвин В.И., Бурштейн Л.М., Земская Т.И., Костырева Е.А., Калмычков Г.В., Хлыстов О.М.** Нефтегазоносность отложений озера Байкал // *Геология и геофизика*, 2007, т. 48(12), с. 1346—1356.
- Леин А.Ю.** Процессы трансформации метана на активных полях холодных метановых сипов: количественные оценки // *Актуальные проблемы океанологии* / Ред. А.П. Лавёров. М., Наука, 2003, с. 184—206.
- Леин А.Ю.** Роль процессов бактериального хемосинтеза и метанотрофии в биогеохимии океана // *Новые идеи в океанологии* / Ред. М.Е. Виноградов, С.С. Лаппо. М., Наука, 2004, т. 1, с. 280—324.
- Леин А.Ю., Пересыпкин В.И., Симонейт Б.Р.Т., Осипов Г.А.** Генезис органического вещества в гидротермальных сульфидных рудах (Срединно-Атлантический хребет) // *Актуальные проблемы океанологии* / Ред. Н.П. Лавёров. М., Наука, 2003, с. 345—363.
- Лисицын А.П.** Потоки вещества и энергии во внешних и внутренних сферах Земли // *Глобальные изменения окружающей среды*. Новосибирск, Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2001, с. 163—249.
- Лисицын А.П.** Осадочные процессы и минеральные ресурсы материковых склонов Мирового океана // *Актуальные проблемы океанологии* / Ред. Н.П. Лавёров. М., Наука, 2003, с. 82—152.
- Лисицын А.П.** Маргинальные фильтры и биофильтры Мирового океана // *Океанология на старте 21-го века* / Ред. А.Л. Верещака. М., Наука, 2008, с. 159—224.
- Пересыпкин В.И., Леин А.Ю., Богданов Ю.А., Бортников Н.С.** Липиды в гидротермальных образованиях в районе 14°45' с.ш. и 29° с.ш. Срединно-Атлантического хребта // *Океанология*, 1999, т. 39, № 2, с. 258—269.
- 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.
- Погодаева Т.В., Земская Т.И., Голобокова Л.П., Хлыстов О.М., Минами Х., Сакагами Х.** Особенности химического состава поровых вод донных отложений различных районов озера Байкал // *Геология и геофизика*, 2007, т. 48 (11), с. 1144—1160.
- Романкевич Е.А.** Геохимия органического вещества в океане. М., Наука, 1977, 256 с.
- Романкевич Е.А., Ветров А.А.** Цикл углерода в арктических морях России. М., Наука, 2001, 302 с.
- Романкевич Е.А., Ветров А.А., Пересыпкин В.И.** Цикл углерода в современном океане и актуальные проблемы геохимии // *Океанология на старте 21-го века* / Ред. А.Л. Верещака. М., Наука, 2008, с. 78—107.
- Троцюк В.Я., Марина М.М.** Органический углерод в отложениях Мирового океана. М., Наука, 1988, 175 с.
- Шевченко В.П.** Влияние аэрозолей на среду и морское осадконакопление в Арктике. М., Наука, 2006, 226 с.
- Amon R.M.W., Benner R.** Bacterial utilization of different size classes of dissolved organic matter // *Limnol. Oceanogr.*, 1996, v. 41, p. 41—51.
- Bishop J.K.B.** Regional extremes in particulate matter composition and fluxes: effects on the chemistry of the ocean interior // *Productivity of the ocean: present and past* / Eds. W.A. Berger, V.S. Smetacek, G. Wefer. Chichester, J. Wiley, 1989, p. 117—137.
- Cauwet G., Sidorov I.S.** The biogeochemistry of Lena River: organic carbon and nutrients distribution // *Mar. Chem.*, 1996, v. 53, p. 211—227.
- Grigoriev M.N., Rachold V., Hubberten H.-W., Schirmeister L.** Organic carbon input to the Arctic seas through coastal erosion // *The organic carbon cycle in the Arctic Ocean* / Eds. R. Stein, R.W. Macdonald. Berlin, Springer Verlag, 2004, p. 41—45.
- Makogon Y.F., Holditch S.A., Makogon T.Y.** Natural gas hydrates — a potential energy source for the 21st century // *Petrol. Sci. Eng.*, 2007, v. 56, p. 14—31.

**Romankevich E.A.** Biogeochemical problems of living matter on the present day biosphere // Facets of modern biogeochemistry. Berlin, Springer Verlag, 1990, p. 39—51.

**Simoneit B.R.T.** Hydrothermal petroleum: composition and utility as a biogenic carbon source. Hydrothermal vents of Eastern Pacific: an overview / Ed. M.L. Jones // Bull. Biol. Soc. Wash., 1985, № 6, p. 49—56.

**Simoneit B.R.T., Lein A.Yu., Peresykin V.I., Osipov G.A.** Composition and origin of hydrothermal petroleum and associated lipids in the sulfide deposits of the Rainbow Field (Mid-Atlantic Ridge at 36° N) // Geochim. Cosmochim. Acta., 2004, v. 68, № 10, p. 2275—2294.

**Stein R., Macdonald R.W.** Organic carbon budget: Arctic Ocean vs. Global Ocean // The organic carbon cycle in the Arctic Ocean / Eds. R. Stein, R.W. Macdonald. Berlin, Springer Verlag, 2004, p. 315—322.

**Vetrov A.A., Romankevich E.A.** Carbon cycle in the Russian Arctic seas. Berlin, Springer Verlag, 2004, 331 p.

*Поступила в редакцию  
29 августа 2008 г.*