

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

Гринько А. А., Гончаров И. В., Шахова Н. Е., Gustafsson Ö. O., Обласов Н. В., Романкевич Е. А., Зарубин А. Г., Кашапов Р. С., Гершелис (Панова) Е. В., Дударев О. В., Мазуров А. К., Семилетов И. П.

Аннотация

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 $\alpha\beta$ -гопанов в местах метановых сипов выше в 1.5 раза по сравнению с «фоновыми» станциями. Обнаружено увеличение содержания C30 $\alpha\beta$ -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 о том, что процесс эмиссии метана идет уже длительное время. Мы полагаем, что в местах выхода метана происходит интенсивная деятельность консорциума метанотрофов и сульфатредукторов.

Ключевые слова:

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

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, Е.В. Гершелис (Панова)¹, О.В.
Дударев^{5,1}, А.К. Мазуров¹, И.П. Семилетов^{1,5}

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

² ОАО «ТомскНИПИнефть», 634027, г. Томск, пр. Мира, 72

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

⁴ Институт океанологии им. П.П. Ширшова, 117997, г. Москва, Нахимовский проспект, д.36

⁵ Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева, 690041, г. Владивосток, ул.
Балтийская, 43.

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 C_{30} гопенов на «метановых» станциях в 2 раза выше, чем на фоновых. Средняя концентрация C_{32} $\alpha\beta$ -гопанов в местах метановых сипов выше в 1.5 раза по сравнению с «фоновыми» станциями. Обнаружено увеличение содержания C_{30} $\alpha\beta$ -гопана (примерно в 1.5 раза выше на сиповых станциях по сравнению с фоновыми), при уменьшении значения моретанового индекса относительно C_{31} 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 о том, что процесс эмиссии метана идет уже длительное время. Мы полагаем, что в местах выхода метана происходит интенсивная деятельность консорциума метанотрофов и сульфатредукторов.

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

SEDIMENT ORGANIC MATTER IN AREAS OF INTENSE METHANE RELEASE IN THE LAPTEV SEA: CHARACTERISTICS OF MOLECULAR COMPOSITION

A.A. Grinko, I.V. Goncharov, N.E. Shakhova, Ö. Gustafsson, N.V. Oblasov, E.A.
Romankevich, A.G. Zarubin, R.S. Kashapov, E.V. Panova, O.V. Dudarev, A.K. Mazurov,
I.P. Semiletov

The paper deals with the study of molecular composition of the organic matter (OM) in the bottom sediments of the Laptev Sea using the methods of gas chromatography-mass spectrometry, isotope gas chromatography-mass spectrometry, and Rock-Eval pyrolytic analysis. It has been found that sediment OM of all collected samples is characterized by the significant terrigenous contribution. Compounds, which are biomarkers of methanotrophic microorganisms, are also found. A positive correlation of all studied biomarkers content vs content of pelite and total organic carbon is shown at sites with documented intense methane bubbling. For example, the average content of C₃₀ hopenes at the "methane" stations is 2 times higher than that in the "background" ones. The average concentration of C₃₂ αβ-hopanes in sediment samples taken from the methane seepage area is 1.5 times higher in comparison with the background results. 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 driven by the inflow of petroleum-origin OM. The presence of biphenyl in sediments indicates its petroleum origin, which supports our assumption on 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 the methane has been released for a long period of time. The obtained data is associated with the process performed by the consortium of methanotrophs and sulfate reducers in the methane seepage areas.

Arctic, The Laptev Sea, methane emissions, organic matter, bottom sediments, hopanoids, methanotrophs.

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 [Gustafsson et al., 2011; Pugach et al., 2017; Semiletov et al., 2000; 2011, 2012, 2013; Vonk et al., 2012, 2014]. 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 газгидратов, стабильность которых зависит от термического состояния подводной мерзлоты [Шахова и др., 2009аб; Romanovskii et al., 2005; Shakhova and Semiletov, 2009; Nicolsky and Shakhova, 2010; Shakhova et al., 2010ab, 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, CO₂ и CH₄, в атмосферу региона [Шахова и др., 2010; Сергиенко и др., 2012; Anderson et al., 2011; Pipko et al., 2011, 2017; Semiletov et al., 2007, 2012; Shakhova et al., 2010ab, 2014, 2015]. В мощных донных отложениях ВСШ, достигающих 15 — 20 км, заключено огромное

количество ОУ, которое на много порядков превышает запасы ОУ на суше [Романкевич и Ветров, 2001; Vetrov and 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 [Семилетов, 1999; Шахова и др., 2009аб, 2010; Shakhova and Semiletov, 2009; Semiletov et al., 1996, 2004; Vonk et al., 2012, 2014]. В ряде последних работ показано, что окисление эрозионного ОУ является основным источником CO_2 и подкисления (асидификации) 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., 2010ab, 2014, 2015, 2017; Leifer et al., 2017]. В качестве наиболее реального кандидата для объяснения массивированных 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 — атмосферу рассматривается дестабилизация газовых гидратов, состояние которых контролируется состоянием подводной мерзлоты [Shakhova et al., 2010ab, 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 массивированных выбросов и за их пределами.

Целью настоящей работы является изучение и выявление характерных особенностей состава органического вещества донных осадков моря Лаптевых в районах массивированного 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 [Дударев и др., 2016; Панова и др., 2017; Семилетов и др., 2017; Cooke et al., 2009; Bröder et al., 2016; Semiletov et al., 2012; Xiao et al., 2015, Tesi et al., 2014, Selver et al., 2015; van Dongen et al., 2008; Vonk et al., 2014]. 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-атмосферу, что в конечном итоге необходимо для выявления основных источников CH_4 , их качественной и количественной оценки.

Рис. 1. Район исследований (полигон в левом верхнем углу, обведен красной линией), полигон P1 (a) [Shakhova et al., 2015], и станции исследуемого полигона (район работ выделен прямоугольником), нанесенные на карту (красные круги) со структурной схемой рифтовой системы моря Лаптевых (b) [Драчев, 2000].

ИССЛЕДУЕМАЯ ОБЛАСТЬ

Море Лаптевых площадью $500 \cdot 10^3 \text{ км}^2$ 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 [Gustafsson et al., 2011; Semiletov et al., 2011, 2012; Добровольский, Залогин, 1982]. 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, 2015; 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 реки Лены (3 млн. кв. км) может поступать взвешенный ОУ почвенного происхождения в больших количествах, что может привести 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, увеличении речного стока, сокращением площади ледового покрова [Luchin et al., 2002; Semiletov et al., 2000; IPCC, 2014]. На основе многолетних наблюдений [<http://rims.unh.edu/>], показано, что годовой расход реки Лены в период 1999 — 2008 гг изменялся в пределах между 457 км^3 и 716 км^3 , причем среднегодовой расход за этот период (583 км^3) примерно на 11% превышает среднегодовой расход за предшествующую декаду (1990-1999) [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, 2007]. 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 полуостровом Таймыр и Новосибирскими островами. С севера оно ограничено Евразийским океанским бассейном, вмещающим осевой хребет Гаккеля — крайнее звено мировой системы спрединговых хребтов, оканчивающееся у континентального склона моря Лаптевых [Драчев, 2000; Имаев и др., 1990]. 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 [Андиева, 2008; Леонов и др., 2007]. 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 высоко стоящих

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. 1b) [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 правомерности 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 [Sapart et al., 2017] массивированная 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; Pírko et al., 2017; Дударев, 2016]. В работе [Semiletov et al., 2016], показано, что ареал распространения поверхностных вод распресненных рекой Леной, который маркируется изохалиной 23, увеличился за период (2000 — 2012) на 116 тыс. км², по сравнению с периодом (1932 — 2000), что свидетельствует об устойчивом долговременном тренде потепления — роста расхода реки Лены, что впервые было показано для второй половины 20 века в [Savelieva et al., 2000; Semiletov et al., 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 (рис.1) между 76.5 — 77.5°N и 121 — 132°E, общая площадь примерно 6400 км², полигон P1 [Shakhova et al., 2015]. Этот участок представляет собой внешний шельф, где прогнозировалось 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; Vetrov, Romankevich, 2004; Fahl, Stein, 1997]. 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 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 «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 рисунке 1 в левом верхнем углу.

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

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

Пробоподготовка. Образцы размораживали при комнатной температуре в течение суток и затем гомогенизировали. Далее образцы 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. Далее экстракты концентрировались на роторном испарителе и сушились 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 (TIC) делением площади исследуемого пика соединения на сумму площадей всех пиков. В случае малых площадей пиков и интерференции соседних пиков по TIC, 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 3 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 (mineral oil) 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 изучался на лазерном дифракционном анализаторе «Analysette 22 Fritsch». Для разнородных осадков с включениями песчаных частиц использовался 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), алеврита (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 (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 (см. рис.4а, 4б).

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

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

Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение n-алканов (образец № 49). Показана схема расчета параметров A/B и C/D. а) A — сумма площадей пиков n-алканов по четной огибающей (выделено синим цветом); B — сумма площадей пиков высокомолекулярных n-алканов, маркеров высшей наземной растительности, по нечетной огибающей — C₂₃, C₂₅, C₂₇, C₂₉, C₃₁, C₃₃, C₃₅, C₃₇ (выделено зеленым цветом). б) C — сумма площадей пиков низкомолекулярных n-алканов по четной огибающей C₁₂ — C₁₈ (выделено фиолетовым цветом); D — сумма площадей пиков высокомолекулярных n-алканов по четной огибающей C₁₉ — C₃₈ (выделено красным цветом).

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 [Bröder et al., 2016; Tesi et al., 2014; Vonk et al., 2014], 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 ; -24.9 ‰ 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 GRARs (Great Russian Arctic Rivers), в

частности, в осадках, отобранных в устье реки Лена значение составило $-25\text{‰} \pm 0.1\text{‰}$ [van Dongen et al., 2008; Semiletov et al., 2011; Feng et al., 2015], в образцах поверхностных осадков, отобранных в заливе Буор-Хая значения $\delta^{13}\text{C}$ находились в диапазоне $-25.3; -27.5\text{‰}$ [Семилетов, 1999; Karlsson et al., 2011]. Полученные нами значения находятся «на грани» значительного влияния притока терригенного углерода и смещены в сторону морской органики, т.к. 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 н-алканов с разным числом атомов углерода в молекуле позволяет определить тип биопродуцента и условия его фоссилизации [Petrov, 1984; Tissot, Welte, 1984]. Для всех образцов характерно преобладание н-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 н-алканов, являющегося маркером сфагнового мха, который произрастает в болотистых береговых заливах [Romankevich et al., 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 and Prahl, 1993].

Алканы с четным числом атомов углерода присутствуют на хроматограммах наряду с нечетными н-алканами. Однако их происхождение 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, 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 н-алканов нефтей Norman Wells оно составляет 1 — 2 [Романкевич и др., 2003; Петров, 1984], а также для осадков устья реки 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.4), т.к. 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, см. рис.8), также происходящие от высшей наземной растительности [Tissot, Welte, 1984; van Dongen et al., 2008].

В составе осадков идентифицированы полиароматические углеводороды (ПАУ) в больших количествах относительно н-алканов. Происхождение ПАУ может быть связано с миграцией нефтяных углеводородов, переносимых, в том числе рекой Леной, 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 реки Лены (свыше 450 км)

может служить основанием считать этот речной фактор, как незначимый. Положительные 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 (рис.3b, 3d, 3f), что может быть 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, преимущественно расположенных в западной части исследуемого полигона (табл.3, рис.10). 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.

Рис. 3. Зависимость содержания ароматических углеводородов относительно друг друга по всей площади исследуемого полигона. Из выявленных трендов выпадает образец станции №20 (отмечен красным цветом, см. графики а, с, f).

Для оценки вклада морского ОУ относительно терригенного, мы использовали коэффициенты A/B и C/D для характеристики состава n -алканов (рис.4а, 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 [van Dongen et al., 2008; Ladygina et al., 2006; Han, Calvin, 1969]. Косвенно это подтверждает положительная корреляция между параметрами A/B и C/D (рис. 6а).

Рис. 4. Зависимость параметра C/D от A/B (а) и параметра TAR (terrigenous to aquatic ratio) от A/B (b). Номерами обозначены станции отбора образцов. Римскими цифрами обозначены группы образцов: I — с преобладанием терригенного ОУ, II — с возросшим вкладом морского ОУ.

Таким образом, исследуемые образцы разбиваются на две группы (рис. 4а, 4б). В образцах, относящихся к первой группе (I) преобладает вклад наземного ОУ, а во второй группе (II) уже более значимо 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 (рис. 4а) 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 II 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 (табл.1,2), что характеризует возросший вклад менее диагенетически преобразованного ОВ морского происхождения в осадки второй группы, т.к. терригенное ОВ претерпевает большую диагенетическую переработку, при транспортировке [Tesi et al., 2014, 2016; Bröder et al., 2016]. Также в образцах второй группы значительно выше концентрации алкилбензолов и ПАУ (табл.3), что подтверждает наличие значительного вклада гидробионтного ОУ в осадки этой группы [Петрова и др., 2008, 2010; Гончаров, 1987]. Отношение алкилфенантронов к голоядерному (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-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, 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 [Shakhova et al., 2017; Semiletov et al., 2007; Salvado et al., 2016]. 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 рисунке 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, 2005]. Фенилалканы предположительно являются биомаркерами морской микробиоты (в т.ч. архей) [Peters, 2005; Lengeler, 1999; Kristjansson et al., 1982]. Ab являются маркерами морского органического углерода, т.к. 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 [Peters, 2005; Ellis et al., 1996; Eganhouse, 1986]. Напротив, сложные эфиры фенилуксусной кислоты (Вае, рис.6), также обнаруженные по m/z 91, имеют, по всей вероятности, терригенное происхождение от высшей наземной растительности [Wightman, Lighty, 1982] (рис.5).

Рис. 5. Масс-фрагментограмма m/z 91 экстракта образца №33. Ph — обозначение фенильного радикала. Вае — сложные эфиры фенилуксусной кислоты, F — фталат.

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.

Сквален, являющийся общим маркером для всех доменов живых организмов [Peters, 2005], был обнаружен в широком 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, в основном, являются микроорганизмы и высшая наземная растительность [Tissot, Welte, 1984]. Как следует из таблицы 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 значит, 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 [Мальшев и др., 2010; Виноградов и др., 2013; Сафронов и др., 2013].

В составе исследуемых осадков были обнаружены гопаноиды (Dp, Hp17, Hp21 и др., см. рис.8, 9 табл. S2, S3), в данном случае относящиеся к органическому веществу морского происхождения [Zhu et al., 2011a; Blumenberg et al., 2010; Rush et al., 2016], т.к. корреляций относительно коэффициента TAR не было обнаружено [Prahл 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., 1980; Medeiros, Simoneit, 2007; Simoneit, 2004; 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]. С₃₀ 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 негоп-13(18)-ен (nHp) является перегруппированным гопеном, его углеродный скелет идентичен гопанам, но метильная группа располагается у C-17 вместо C-18 (рис.9) [Damste et al., 2014; Moldowan et al., 1991]. 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 C_{30} , как было упомянуто выше, происходят от бактериогопанполиола (вероятно, аминокептола [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 $\beta\beta C_{30}$ ($\beta H30$) и далее в результате диагенеза гопан $\alpha\beta C_{30}$ (H30). Эта цепочка диагенетических превращений характерна для липидов метанотрофных микроорганизмов, как было показано в работе [Volkman et al., 2015, fig.5]. C_{30} 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 [Volkman et al., 2015; Damste et al., 2014]. Интересно нахождение в составе ОБ осадков аномального количества изомера диплоптена — гопена C_{30} (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 C_{30} гопенов на метановых станциях выше в 2 раза.

Кроме вышеперечисленных гопенов, были обнаружены биологические $\beta\beta$ -гопаны C_{29} , C_{30} , C_{31} , геогопаны — $\beta\alpha$ -гопаны C_{29} и C_{30} (моретан) а также $\alpha\beta$ -гопаны C_{29} , C_{30} , C_{31} и C_{32} (S и R эписмеры) (рис.8, табл. S2, S3), которые также являются продуктами диагенетической цепочки превращений бактериогопанполиола [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 ОБ («микронепти») сквозь протаявшую мерзлоту в осадки [Wenger et al., 2002]. Стоит отметить, что средняя концентрация C_{32} $\alpha\beta$ -гопанов в местах метановых сипов выше в 1.5 раза по сравнению с «фоновыми» станциями. Также, вполне вероятно, что из-за подтока ОБ 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 $C_{31} S/(S+R)$ (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 ОБ нефтяного происхождения (рис.S13). Здесь же стоит отметить, что индекс $S/(S+R)$ C_{32} характерен по своим значениям для зрелого ОБ нефтяного происхождения (табл. S4). Возможно, по причине неравномерного поступления микронепти в ОБ осадка, мы не видим четких корреляций относительно пелитовой фракции для компонентов Tm, C_{31} и C_{32} $\alpha\beta$ -гопанов (рис. S6).

В качестве дополнения отметим, что в осадках, отобранных в разное время за пределами исследуемого полигона $\alpha\beta C_{32}$ -гопаны, диплоптерол, гоп-21(22)-ен и Uh отсутствуют, а неогоп-13(18)-ен, гоп-17(21)-ен и диплоптен содержатся в заметно меньших количествах (рис. S15). Это указывает на отсутствие «подтока» ОБ в осадки, связанного с выходом метана в целом, вне исследуемого полигона.

Рис. 8. Хроматограмма m/z 191 экстракта образца №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 (unknown hopene); 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).

Рис. 9. Масс-спектры отдельных идентифицированных гопаноидов в осадках моря Лаптевых. Uh — unknown hopene (неидентифицированный гопен C₃₀).

Происхождение метана в районе исследований на основе проведения трех-изотопных исследований (¹³C, D, ¹⁴C) 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 [Саввичев и др., 2010; Peckmann et al., 1999; Thiel et al., 2001]. Метанотрофные микроорганизмы — это группа метилотрофов, использующая метан в качестве единственного источника углерода и энергии и являющаяся важнейшим звеном утилизации выделяющегося в атмосферу метана [Hanson R.S., Hanson, T. E., 1996; Oremland, Culbertson, 1992], метанотрофы широко распространены и образуют сообщества в том числе в экстремальных условиях [Wagner et al., 2005; Саввичев и др., 2010; Леин и др., 2000].

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 хребте 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].

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

Это предположение подтверждается положительными корреляциями концентраций вышеперечисленных маркеров метанотрофов от фракции пелита в осадках (табл. S1, S2, S3, рис.11а) на станциях отбора образцов в местах интенсивных метановых выбросов (рис. S6, рис.11а). Здесь стоит отметить, что такие корреляции наблюдаются только для гопаноидов, для остальных компонентов ОВ (за исключением алканов и биогеполимеров, 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. S5а). 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. S5с, рис. S5d, рис. S7, рис.11b). В целом, для фоновых станций можно говорить даже об обратном тренде содержания гопаноидов относительно пелитовой фракции (рис.11b, 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 рисунке 12.

Рис. 11. Зависимость суммарного содержания гопаноидов (ΣH) от содержания мелкодисперсной фракции пелита (P13) в осадках на станциях в зонах метановых факелов (а) (ΣH_m) и за пределами этих зон (b) (ΣH_b).

Из вышеизложенного, можно прийти к выводу о том, что на «метановых» станциях по сравнению с фоновыми происходит более интенсивная деятельность метанотрофных микроорганизмов, а также вполне вероятно поступление «микронепти» 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 нижезалегающих горизонтов, так как в сквозных таликах, кроме массивированного выброса пузырькового метана [Shakhova et al., 2015, 2017; Сергиенко и др., 2012], возможна разгрузка глубинного геофлюида, включающего нефтяные компоненты [Пересыпкин В., личное сообщение; Kasym'skaya et al., 2005; Overduin et al., 2007; Vonk et al., 2012].

Рис. 12. Распределение суммарных относительных концентраций гопаноидов (ΣH , %) по площади исследуемого полигона. Значками огня в черной окружности обозначены номера станций, находящиеся в зоне интенсивных метановых эмиссий.

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 [Саввичев и др., 2010; Леин и др., 1996, 2000]. Происходит, так называемое, анаэробное окисление метана — биологическим фильтром, широко распространенным во всем Мировом океане [Cooke et al., 2009; Timmers et al., 2016; Knittel, Voetius, 2009; Joye et al., 2004; Michaelis et al., 2002]. 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 [Joye et al., 2004; Aloisi et al., 2002]. Эти процессы могут вносить свою долю в образование обнаруженных на исследуемом полигоне аутигенных минеральных карбонатных стяжений [Леин, 2009; Aloisi et al., 2002; 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 V. Bruchert, personal communications], 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 массивированный выброс пузырькового метана (со средним радиусом пузырей в 0.7 см, [Shakhova et al., 2015]) в районах мега-сипов происходит по сквозным каналам разгрузки — газывыводящим путям, как предполагалось в ранних работах авторов [Шахова и др., 2009; Shakhova et al., 2010b]. Для получения более точного ответа, требуются дополнительные комплексные биогеохимические, геофизические, и геологические исследования (с отбором кернов осадков до 5 — 6 метров длиной), 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.13а, рис.13b). Образцы Class 1 характеризуются в среднем повышенным содержанием серы (а также имеют в среднем более высокий индекс NI и пониженное в среднем 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 особняком располагается станция 20. Для образца этой станции характерно высокое содержание полиароматических углеводородов, а также максимальный индекс CPI. В пространстве PC3 — PC4 (рис. 13b) 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.

Рис. 13. Диаграммы пространства главных компонент PC1 — PC2 (a) и PC3 — PC4 (b). Цифрами обозначены номера станций отбора образцов.

ВЫВОДЫ

1) 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 [Volkman et al., 2015; Talbot et al., 2014, 2016]. В местах выхода метана происходит интенсивная деятельность консорциума метанотрофов и сульфатредукторов.

2) 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.

3) Обнаружение бифенила преимущественно на станциях, обогащенных морским органическим веществом, а также обнаружение $\alpha\beta$ - C_{32} гопанов, следов Ts, пониженного значения CPI для образцов одной из метановых станций (№44) и пониженные значения моретанового индекса предполагают миграцию нефтяных углеводородов (микронепти) по газывыводящим каналам из нижележащих горизонтов, сквозь протаявшую подводную мерзлоту, однако эта гипотеза требует дополнительных исследований.

4) 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.

5) 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.

б) В составе органического вещества осадков на восточной части полигона преобладает более диагенетически преобразованный материал терригенного происхождения, что, вероятно, обусловлено транспортом эрозионного ОУ с острова Котельный, где широко распространены термоэрозионные берега.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 15-17-20032, рук. Н.Е. Шахова) в Международной научно-образовательной лаборатории изучения углерода арктических морей Национального исследовательского Томского политехнического университета и в лаборатории арктических исследований Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения РАН (Мегагрант Правительства РФ, контракт # 14.Z50.31.0012). Е.В. Гершелис также признательна РФФИ (проект № 18-35-00572 мол-а). Работа выполнена в рамках Программы повышения конкурентоспособности ТПУ, ВИУ-ИШПР-299/2019.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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. Мат. Верс. Литолог. Совещ., 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. Москва, «Наука», 1982, 232 с.

Гончаров И.В. Геохимия нефтей Западной Сибири. Москва, «Недра», 1987, 181 с.

Добровольский А.Д., Залогин Б.С. Моря СССР, Москва, издательство Московского университета, 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 Томского политехнического университета, 2016, 192 с.

Имаев В.С., Имаева Л.П., Козьмин Б.М. Активные разломы и сейсмоструктура 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., 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.

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.

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. Москва, «Наука», 2009., 576 с.

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 сипе в Норвежском море // Геохимия, 2000, № 3. с. 268 — 281.

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.

Леонов М.Г., Балуев 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 под ред. В.П. Гаврилова. М., Интерконтакт Наука, 2007. с.12 — 34.

Лихт Ф.Р., Астахов А.С., Боцул А.И., и др. Структура осадков и фации Японского моря, Владивосток, издательство ДВНЦ АН СССР, 1983, 286 с.

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 изменениям 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 // Известия Томского политехнического университета, 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, Москва, «Наука», 1984, 263 с.

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.

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.

Пронкин А., Савченко В., Шумский Б. Перспективы нефтегазоносности Хатангского залива // Offshore, № 1(1), 2013, с.18.

Пугач С.П., Пипко И.И., Семилетов И.П., Сергиенко В.И. Оптические характеристики растворенного окрашенного органического вещества на Восточно-Сибирском шельфе // Доклады Академии Наук, 2015, т. 465, №5, с. 608 — 611.

Романкевич Е.А., Ветров А.А. Цикл углерода в арктических морях России. Москва, «Наука», 2001, 300 с.

Романкевич Е.А., Лисицын А.П., Виноградов М.Е. (Ред.) Печорское море. Системные исследования. Москва, «Море», 2003, 502 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 // *Доклады академии наук, геофизика*, 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. Книга 1. Транспорт и трансформация углерода в системе «суша-шельф». Томск, Изд-во Томского политехнического университета, 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 // *Доклады Академии наук*, 2012, т.446, №3, с. 330 — 335.

Тумской В.Е. Особенности криолитогенеза отложений северной Якутии в среднем неоплейстоцене — голоцене // *Криосфера Земли*, 2012, т.XVI, №1, с. 12 — 21.

Шахова Н.Е., Алексеев В.А., Семилетов И.П. Прогноз эмиссии метана на Восточно-Сибирском шельфе // *Доклады Академии Наук*, 2010, т. 430., №4, с. 533 — 536.

Шахова Н.Е., Никольский Д.Ю., Семилетов И.П. О современном состоянии подводной мерзлоты на Восточно-Сибирском шельфе: тестирование результатов моделирования данными натурных измерений // *Доклады Академии Наук*, 2009б, т. 429, №4, с. 541 — 544.

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.

Afanasenkov A. P., Nikishin A. M., Unger A. V., Bordunov S. I., Lugovaya O. V., Chikishev A. A., and Yakovishina E. V. The Tectonics and Stages of the Geological History of the Yenisei-Khatanga Basin and the Conjugate Taimyr Orogen // *Geotectonics*, 2016, v.50, №2, p.23 — 42.

Ageta H., Shiojima K., Arai Y., Suzuki H. and 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. and Rouchy J.M. CH₄-consuming microorganisms and the formation of carbonate crusts at cold seeps // *Earth and Planetary Science Letters*, 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. // *Limnology and Oceanography*, 1991, v.36, p.570 — 577.

Bauch D., Torres-Valdes S., Polyakov I., Novikhin A., Dmitrenko I., McKay J., and A. Mix. Halocline water modification and along-slope advection at the Laptev Sea continental margin // *Ocean Science*, 2014, v.10, p.141 — 154.

Blumenberg, M., Mollenhauer, G., Zabel, M., Reimer, A., Thiel, V. Decoupling of bio- and geohopanoids in sediments of the Benguela Upwelling System (BUS) // *Organic Geochemistry*, 2010, v.41, p.1119 — 1129.

Bottari F., Marsili A., Morelli I., Pacchiani M. Aliphatic and triterpenoid hydrocarbons from ferns. *Phytochemistry*, 1972, v.11, p.2519 — 2523.

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 // *Organic Geochemistry*, 2016, 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*, 2016, v.13, p. 5003 — 5019.

Carmack E., Barber D., Christensen J., Macdonald R., Rudels B., Sakshaug E. Climate variability and physical forcing of the food webs and the carbon budget on panarctic shelves // *Progress in Oceanography*, 2006, v.71(2 — 4), p.145 — 181.

Charkin A.N., Rutgers van der Loeff M., Shakhova N.E., Gustafsson Ö., Dudarev O.V., Cherepnev M.S., Salyuk A.N., Koshurnikov A.V., Spivak E.A., Gunar A.Y., Semiletov I.P. Discovery and characterization of submarine groundwater discharge in the Siberian Arctic seas: A case study in Buor-Khaya Gulf, Laptev Sea // *The Cryosphere*, 2017, v.11, p.2305 — 2327.

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.

Coates J.D., Anderson R.T., Lovley D.R. Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons under sulfate reducing conditions // *Applied and environmental microbiology*, 1996, v. 62, №. 3, p.1099 — 1101.

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 // *Organic Geochemistry*, 2009, v.40, №11, p. 1151 — 1159.

Cooper L. W., McClelland J. W., Holmes R. M., Raymond P. A., Gibson J. J., Guay C. K., Peterson B. J. Flow-weighted values of runoff tracers ($\delta^{18}\text{O}$, DOC, Ba, alkalinity) from the six largest Arctic rivers // *Geophys. Res. Lett.*, 2008, v.35(18), p. 1 — 5.

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 homohopanoids // *Geochimica et Cosmochimica 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 hopanoids in planctomycetes: Implications for the sedimentary biomarker record // *Organic Geochemistry*, 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 // *Geochimica et cosmochimica Acta*, 2014, v.133, p.402 — 421.

van Dongen B. E., Schouten S. and 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. // *Organic Geochemistry*, 2006a, v.37, p.1052 — 1073.

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 biogeochemical cycles*, 2008, v.22, p.1 — 14.

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 // *Organic Geochemistry*, 2006b, v.37, p.539 — 557.

Donk E.N. Bacteria Do It Differently: An Alternative Path to Squalene // *ACS Cent Sci.*, 2015; v.1 (2), p.64 — 65.

Douka E., Koukkou A. I., Drainas C., Grosdemange-Billiard C., Rohmer M. Structural diversity of the triterpenic hydrocarbons from the bacterium *Zymomonas mobilis*: the signature of defective squalene cyclization by the squalene/hopene cyclase. *FEMS Microbiology Letters*, 2001, v.199, p.247 — 251.

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 // *Marine Chemistry*, 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 Edition, Volume 2: Ecophysiology and Biochemistry, Springer, 2006, 1241 p.

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.

Eganhouse R.P. Long-chain alkylbenzenes: Their analytical chemistry, environmental occurrence and fate // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1986, v.26, p. 241–263.

Ellis L., Langworthy T.A., Winans R.E. Occurrence of phenylalkanes in some Australian crude oils and sediments // *Organic geochemistry*, 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 // *Organic geochemistry*, 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 // *Marine and Petroleum Geology*, 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 // 93 — 99 X World Petroleum Congress, London, 1983.

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. St. Francisco, 85 (47), 2004.

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. // *Organic geochemistry*, 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. Science USA*, 1969. v.64. №2, p.436 — 443.

- Hanson, R. S., Hanson, T. E.** Methanotrophic bacteria // *Microbiological reviews*, 1996, v.60 (2), p.439 — 471.
- Hartner T., Straub K. L., Kannenberg E.** Occurrence of hopanoid lipids in anaerobic *Geobacter* species // *FEMS Microbiol. Lett.*, 2005, v.243, p.59 — 64.
- Hedges, J. I., F. G. Prahl.** Early diagenesis: Consequences for applications of molecular biomarkers // *Organic Geochemistry: Principles and Applications*, 1993, p. 237 — 253.
- Heijs S.K., Damsté J.S.S., Forney L.J.** Characterization of a deep-sea microbial mat from an active cold seep at the Milano mud volcano in the Eastern Mediterranean Sea // *FEMS Microbiol Ecol*, 2005, v. 54(1), p.47 — 56.
- Helmke E. , Jürgens J. , Tausendfreund M., Wollenburg J., Shank T., Edmundson H., Humphris S. , Nakamura K. , Liliebladh 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.
- Howard D. L., Simoneit B.R.T., Chapman D. J.** Triterpenoids from lipids of *Rhodococcus vannielii* // *Archives of Microbiology*, 1984, v. 137, p.200 — 204.
- 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 // *Geophysical Research Letters* 2008, v.35(7).
- 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 // *Chemical Geology*, 2004, v.205, p.219 — 238.
- Karlsson E. S., Charkin A., Dudarev O., Semiletov I., Vonk J. E., Sanchez-Garcia L.S., Andersson A., and 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.
- Kashirtsev V.A.** Genesis of crude oil and oil shows in the Anabar-Khatanga saddle (the Arctic sector of Siberian platform). Conference: 26th International Meeting on Organic Geochemistry, At Tenerife, Canary Islands, Spain, September, 2013.
- Overduin P. P., Hubberten, H.-W., Rachold V., Romanovskii N., Grigoriev M. N., Kasymkaya 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 // *The Geological Society of America Special Papers*, 2007, v.426, p. 97 — 111.
- 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 pp. 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. *Archives of Microbiology*, 1982, v.131 (3), p.278 — 282.
- Kumar M., Wu P.C, Tsai J.C, Lin J.G.** Biodegradation of soil-applied polycyclic aromatic hydrocarbons by sulfate-reducing bacterial consortium // *Journal of Environmental Science and Health, Part A. Toxic/hazardous substances and environmental engineering*, 2009, v.44, p.12 — 20.
- Ladygina N.A., Dedyukhina E.G.,Vainshtein M.B.** Review on microbial synthesis of hydrocarbons // *Process Biochemistry*, 2006. v. 41, issue 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 in Oceanography*, 2002, v. 55, Issues1-2, p.23 — 44.

Macdonald R.W., Anderson L.G., Christensen J.P., Miller L.A., Semiletov I.P., R. Stein. The Arctic Ocean: budgets and fluxes, In “Carbon and Nutrient Fluxes in Continental Margins: A Global Synthesis. Edited by 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 trap experiments in the eastern North Pacific // *Marine biology*, 1986, v.91, p.421 — 31.

Matsumoto G.I., Watanuki K. Geochemical features of hydrocarbon and fatty acid in sediments of the inland hydrothermal environments of Japan // *Organic geochemistry*, 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 // *Journal of Separation Science*, 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 Duyne G., Clardy J., Schoell M., Pillinger C. T., Watt D. S. Rearranged hopanes in sediments and petroleum // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, v.55, p. 3333 — 3353.

Moldowan, J.M., Seifert, W.K., Gallegos, E.J. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks // *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, 1985, v.69, p.1255 — 1268.

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 // *Journal of Geophysical Research*, 2012, v. 117, issue F3.

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

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*, 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 // *Environmental microbiology reports*, v.9(5), p. 492 — 500.

Ozone Depletion, 1994: Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1994. WMO Global Ozone Research and Monitoring Project. Report № 37. Geneva, 1994.

Pancost R.D., Baas M., van Geel B., Damste, J.S.S. Response of an ombrotrophic bog to a regional climate event revealed by macrofossil, molecular and carbon isotopic data // *The Holocene*, 2003, v.13, p. 921 — 932.

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 // *International Journal of Earth Sciences*, 1999, v.88, p.60 — 75.

Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M. *The Biomarker Guide*, 2nd Edition, Part I, Biomarkers and Isotopes in the Environmental and Human History and Part II Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History. Cambridge, Cambridge University Press, 2005.

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 Science*, 2017, v. 13, p. 997-1016.

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.

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

Popova E. E., Yool A., Coward A. C., Aksenov Y. K., Alderson S.G., de Cuevas B. A., Anderson T. R. Control of primary production in the Arctic by nutrients and light: insights from a high resolution ocean general circulation model // *Biogeosciences*, 2010, v.7(11), p.3569 — 3591.

Prahl F.G., Hayes J., Xie T.-M. Diploptene: an indicator of terrigenous organic carbon in Washington coastal sediments // *Limnology and Oceanography*, 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 [in “State of the Climate in 2011”] // *Bulletin of the American Meteorological Society*, 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 Science*, 2018, v.14, p. 87 — 103.

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 Journal*, 2016, v.10, p.1400 — 1412.

Vetrov A. A., Romankevich, E. A. *The Organic Carbon Cycle in the Russian Arctic Seas*. Berlin, Springer, 2004, p.331.

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 Research*, 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 // *Organic Geochemistry*, 1991, v.17, p. 901 — 912.

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 oxidising 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 Biogeochemical Cycles*, 2011, 25, 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., Tumskoy 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 // *Progress in Oceanography*, 2000, v. 47, Issues 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 // *Organic Geochemistry*, 2015, v.83 — 84, p.16 — 26.

Semiletov I., Pipko I., Gustafsson Ö., Anderson L.G., Sergienko V., Pugach S., Dudarev O., Charkin A., Gukov A., Bröder L., Andersson A., Spivak E., Shakhova N. Acidification of East Siberian Arctic Shelf waters through addition of freshwater and terrestrial carbon // *Nature geosciences*, 2016, v.9, p.361 — 365.

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.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 // *Environment Research Letters*, 2012, v.7.

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., Shakhova N., Romanovsky V. Methane Climate Forcing and Methane Observations in the Siberian Arctic Land-Shelf System // *World Resource Review*, 2004, v.16 (4), p.503 — 541.

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, In: *The Freshwater Budget of the Arctic Ocean*. NATO Meeting/NATO ASI Series, E.L. Lewis (ed.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000, p.323 — 367.

Semiletov I.P. Pipko I.I., Pivovarov N.Ya, Popov V.V., Zimov S.A., Voropaev Yu.V., Daviudov S.P. Atmospheric carbon emissions from northern lakes: a factor of global significance // *Atmospheric Environment*, 1996, v.30, p.1657 — 1671.

Simoneit B.R.T. Biomarkers (molecular fossils) as a geochemical indicators of life // *Advances in space research*, 2004, v.33, p.1255 — 1261.

Shakhova N.E., Semiletov I.P. Methane Hydrate Feedbacks, In: Martin Sommerkorn & Susan Joy Hassol, eds., *Arctic Climate Feedbacks: Global Implications*, Published by WWF International Arctic Programme August, 2009, ISBN: 978-2-88085-305-1, p. 81 — 92.

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 // *Nature Communications*, 2017, v.8, , doi: 10.1038/ncomms15872.

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 // *Nature Geoscience*, 2014, № 7, p. 64 — 70.

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 // *Journal of Geophysical Research*, 2010b, v.115, [doi:10.1029/2009JC005602].

Shakhova, N., Semiletov I., Sergienko V., Lobkovsky L., Yusupov V., Salyuk A., Salomatin 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 // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 2015, v.373, issue 2052, p. 20140451.

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., Sporn G., Knoppers B.A., Azevedo D. Evaluation of anthropogenic inputs of hydrocarbon in sediment cores from a tropical Brazilian estuarine system // *Microchemical journal*, 2013, v.109, p.178 — 188.

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 and Planetary Science Letters*, 2007, v.262, p.50 — 65.

Stein R., Rullkotter 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 // *Journal of geophysical research: Oceans*, 2015, v.120, p.7223 — 7236.

Subba Rao D.V., Platt T. Primary production of Arctic waters // *Polar biology*, 1984, v.3, p.191 — 201.

Sun Y.-Z., Puttmann W. Oxidation of Organic Matter in the Transition Zone of the Zechstein Kupferschiefer from the Sangerhausen Basin, Germany // *Energy and Fuels*, 2001, v.15, p.817 — 829.

Talbot H.M., Handley L., Spencer-Jones C., Dinga B.J., Schefuß E., Mann P. // Variability in aerobic methane oxidation over the past 1.2 Myrs recorded in microbial biomarker signatures from Congo fan sediments // *Geochimica et Cosmochimica 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) // *Organic geochemistry*, 2016, v.97, p. 95 — 110.

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 // *Organic Geochemistry*, 2008, v.39, p.232 — 263.

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 // *Journal of Geophysical Research. Biogeosciences*, 2016, v.121(3), p.731 — 752.

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 // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, v.133, p.235 — 256.

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 // *Marine Chemistry*, 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.

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 // Organic Geochemistry, 2015, v.78, p.121 — 134.

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 // Journal of geophysical research: Oceans, 2014, v.119 (12), p.8410 — 8421.

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.

Wenger L.M., Davis C.L., Isaksen G.H. Multiple controls on petroleum biodegradation and impact on oil quality // SPE Reservoir Evaluation and Engineering, 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.

van Winden J.F., Talbot H.M., de Vleeschouwer F., Reichart G.-J., Damste J.S.S. Variation in methanotroph-related proxies in peat deposits from Misten Bog, Hautes-Fagnes, Belgium // Organic geochemistry, 2012, v.53, p.73 — 79.

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

Xu X., Chen C., Lee D.-J., Wanga A., Guo W., Zhou X., Guo H., Ye Y., Ren N., Chang J.-S. Sulfate-reduction, sulfide-oxidation and elemental sulfur bioreduction process: Modeling and experimental validation // Bioresource technology, 2013, v.147, p. 202 — 211.

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 and Shelf Science., 2002, v.55, p.1 — 31.

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 // Geochimica et Cosmochimica 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 // Marine Chemistry, 1995, v.49, p.1 — 50.

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 // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2013, v.117, p.129 — 143.

*Поступила в редакцию
2018 г.*

Рис. 1. Район исследований (полигон в левом верхнем углу, обведен красной линией), полигон P1 (a) [Shakhova et al., 2015], и станции исследуемого полигона (район работ выделен прямоугольником), нанесенные на карту со структурной схемой рифтовой системы моря Лаптевых (b) [Драчев, 2000].

Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов (образец № 49). Показана схема расчета параметров A/B и C/D. а) A — сумма площадей пиков *n*-алканов по четной огибающей (выделено синим цветом); B — сумма площадей пиков высокомолекулярных *n*-алканов, маркеров высшей наземной растительности, по нечетной огибающей — C₂₃, C₂₅, C₂₇, C₂₉, C₃₁, C₃₃, C₃₅, C₃₇ (выделено зеленым цветом). б) C — сумма площадей пиков низкомолекулярных *n*-алканов по четной огибающей C₁₂ — C₁₈ (выделено фиолетовым цветом); D — сумма площадей пиков высокомолекулярных *n*-алканов по четной огибающей C₁₉ — C₃₈ (выделено красным цветом).

Рис. 3. Зависимость содержания ароматических углеводородов относительно друг друга по всей площади исследуемого полигона. Из выявленных трендов выпадает образец станции №20 (отмечен красным цветом, см. графики а, с, f).

Рис. 4. Зависимость параметра C/D от A/B (a) и параметра TAR (terrigenous to aquatic ratio) от A/B (b). Номерами обозначены станции отбора образцов. Римскими цифрами обозначены группы образцов: I — с преобладанием терригенного ОУ, II — с возросшим вкладом морского ОУ.

Рис. 5. Масс-фрагментограмма *m/z* 91 экстракта образца №33. Ph — обозначение фенильного радикала. Вае — сложные эфиры фенилуксусной кислоты, F — фталат.

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.

Рис. 8. Хроматограмма *m/z* 191 экстракта образца №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; β α 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 (unknown hopene); FO — D:A-фридолеан-6-ен; $\alpha\beta$ H31S и $\alpha\beta$ H31R — C₃₁ 17 α (H), 21 β (H) гомогопаны 22S и 22R эпимеры 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 эпимеры соответственно; $\beta\beta$ H31 — C₃₁ 17 β (H), 21 β (H)-гомогопан, Dol — диплоптерол (гопан-22-ол).

Рис. 9. Масс-спектры отдельных идентифицированных гопаноидов в осадках моря Лаптевых. Uh — unknown hopene (неидентифицированный гопен C₃₀).

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

Рис. 11. Зависимость суммарного содержания гопаноидов (ΣH) от содержания мелкодисперсной фракции пелита (P13) в осадках на станциях в зонах метановых факелов (a) (ΣH_m) и за пределами этих зон (b) (ΣH_b).

Рис. 12. Распределение суммарных относительных концентраций гопаноидов (ΣH , %) по площади исследуемого полигона. Значками огня в черной окружности обозначены номера станций, находящиеся в зоне интенсивных метановых эмиссий.

Рис. 13. Диаграммы пространства главных компонент PC1 — PC2 (a) и PC3 — PC4 (b). Цифрами обозначены номера станций отбора образцов.

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

№ ст.	Координаты станций				Глубина, м		ИДЗ ²	Pr/C ₁₇	Phy/C ₁₈	T _{max} ⁴ , °C
	Начало		Конец		Эхолот	CTD ³				
	Широта	Долгота	Широта	Долгота						
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, определенным пиролитическим методом Rock-Eval.

²ИДЗ равен отношению количества пиролитических углеводов, выделившихся до 380°C, к суммарному количеству углеводов [Меленевский и др., 2017].

³CTD — океанографический зонд для измерения глубины.

⁴T_{max} — температура максимальной скорости генерации углеводов при пиролизе методом Rock-Eval.

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

№ обр.	Геохимические коэффициенты, рассчитанные на основе ХМС данных						Параметры Rock-Eval					$\delta^{13}\text{C}$, ‰
	A/B ²	C/D ³	K _i ⁴	Pr/ Phy ⁵	CPI ⁶	TAR ⁷	TOC ⁸ , % мас.	S1 ⁹ , мг/г	S2 ¹⁰ , мг/г	HI ¹¹ , мг/г	MinC ¹² , % мас.	
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 (см. рис.10,12),

b — обозначение станции отбора образца вне зоны метановых факелов.

²A/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 (рис.2а).

³C/D — отношение суммы площадей пиков низкомолекулярных n-алканов к сумме площадей пиков высокомолекулярных алканов по четной огибающей по m/z 57 (рис.2b).

⁴K_i = (Pr + Phy)/(nC₁₇ + nC₁₈).

⁵Pr/Phy — отношение пристана к фитану.

⁶CPI = 0.5 · [(C₂₅ + C₂₇ + C₂₉ + C₃₁ + C₃₃) / (C₂₄ + C₂₆ + C₂₈ + C₃₀ + C₃₂) + (C₂₅ + C₂₇ + C₂₉ + C₃₁ + C₃₃) / (C₂₆ + C₂₈ + C₃₀ + C₃₂ + C₃₄)].

⁷TAR — terrigenous to aquatic ratio = (C₂₇ + C₂₉ + C₃₁) / (C₁₅ + C₁₇ + C₁₉).

⁸TOC — total organic carbon (количество органического углерода), % мас.

⁹S1 — количество легкокипящих органических соединений (вплоть до 300°C), мг/г породы (рис. S1).

¹⁰S2 — количество летучих продуктов деструкции органического вещества, мг/г породы (рис.S1).

¹¹HI — водородный индекс S2·100/TOC, мг продуктов деструкции/ г органического углерода.

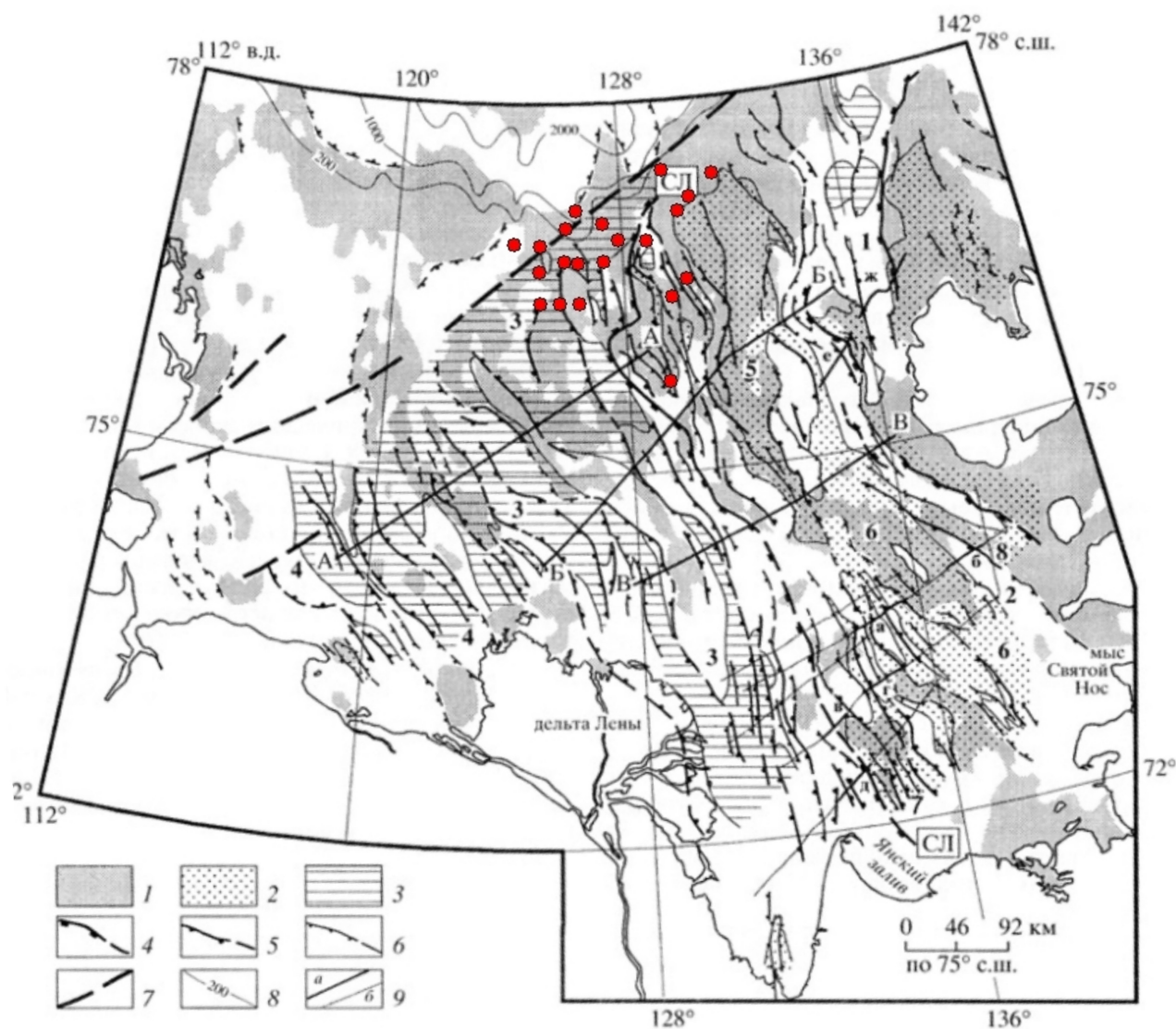
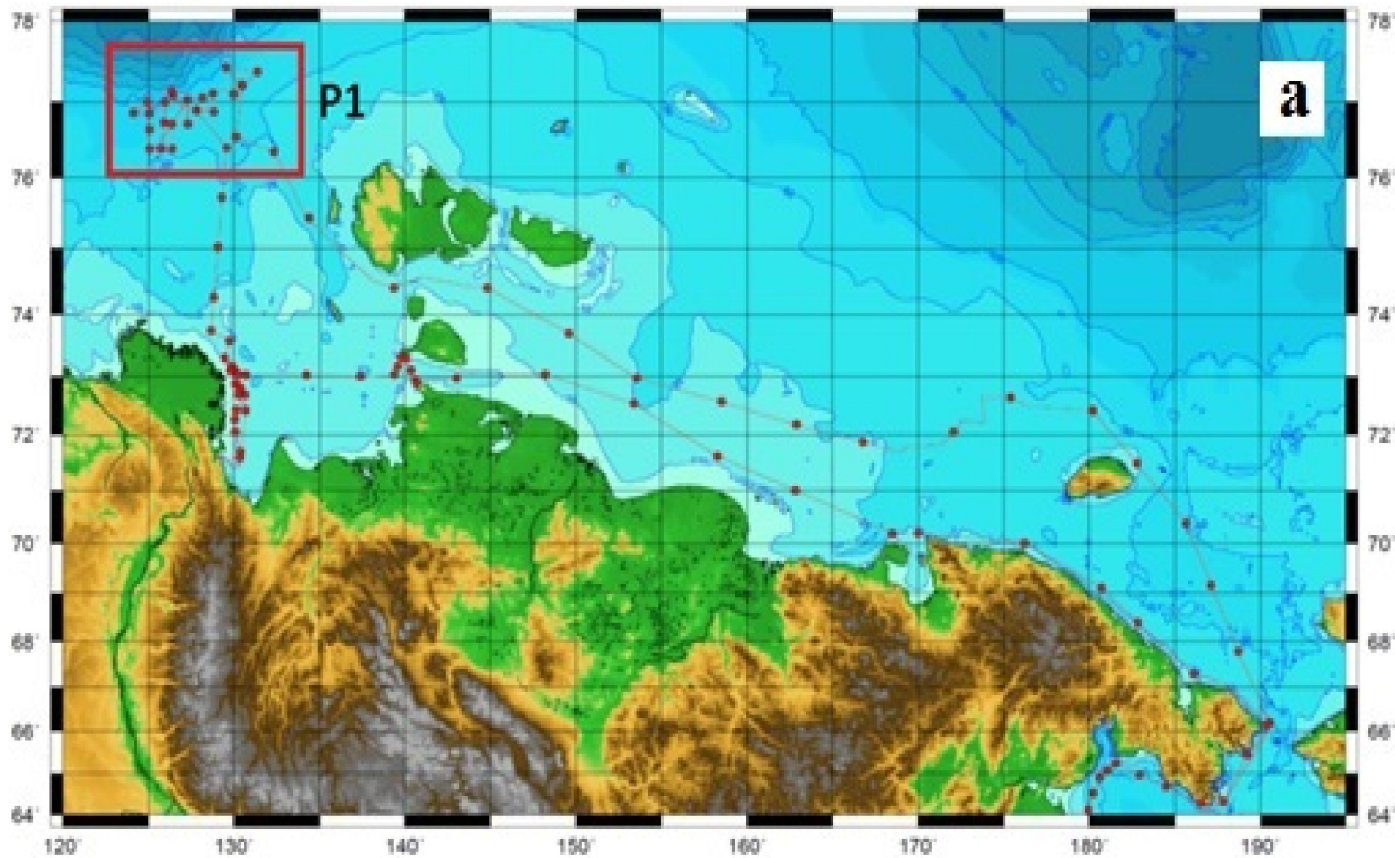
¹²MinC — содержание минерального углерода, % мас.

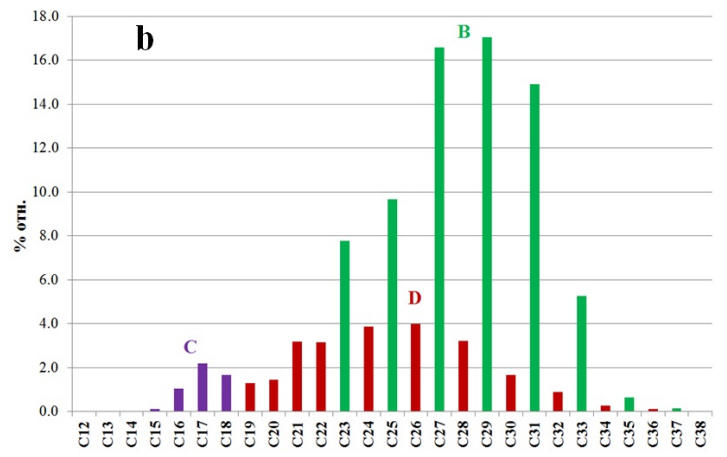
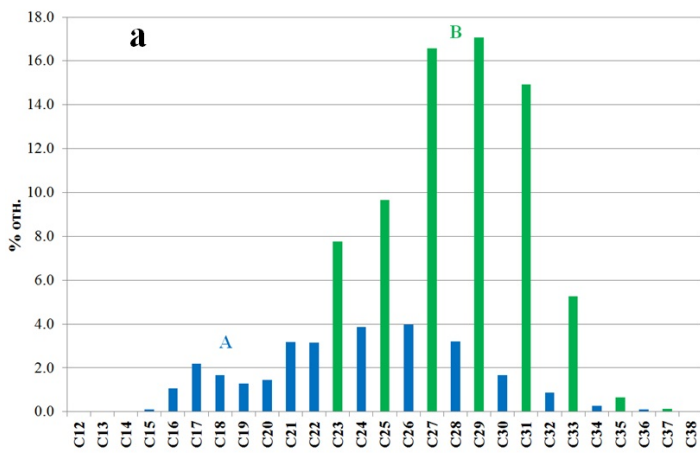
Табл.3. Относительные концентрации ароматических углеводородов, сквалена и серы в донных осадках.

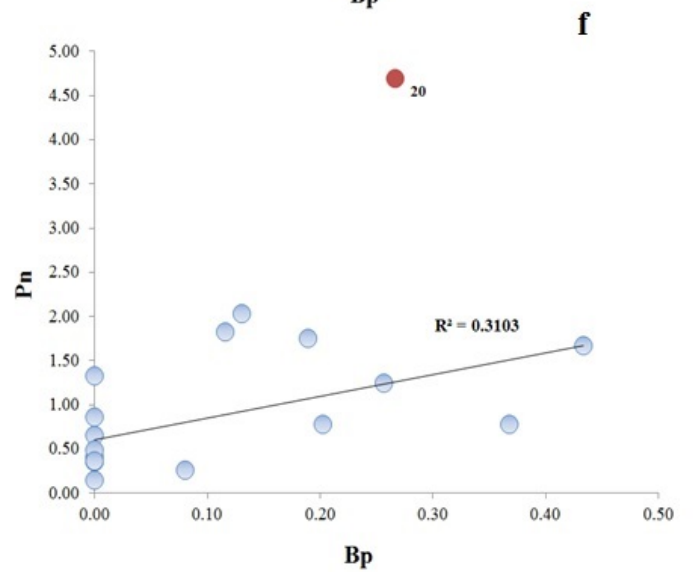
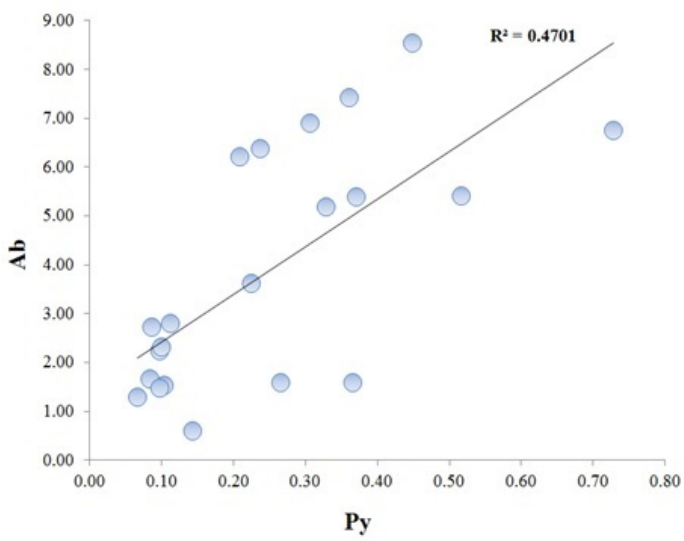
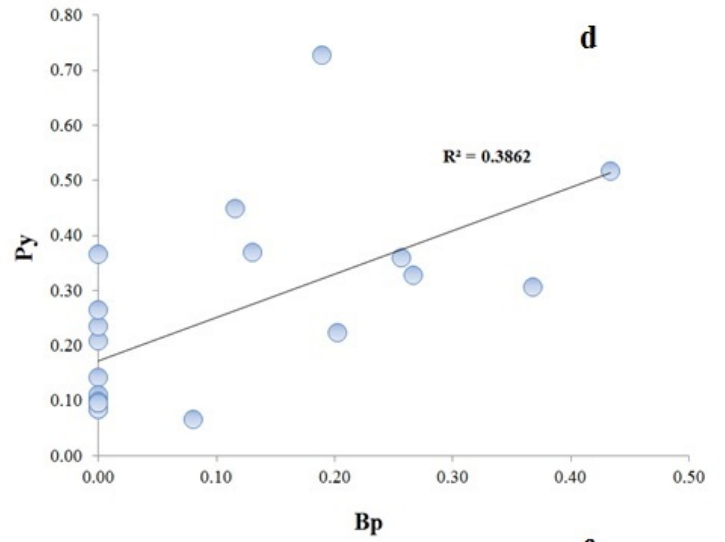
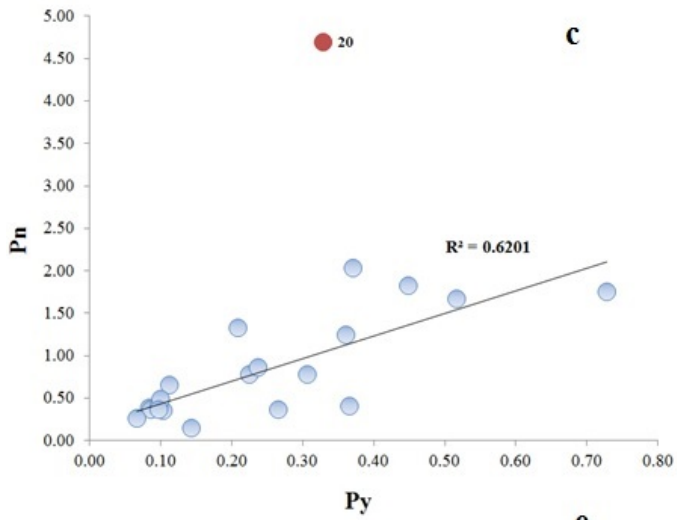
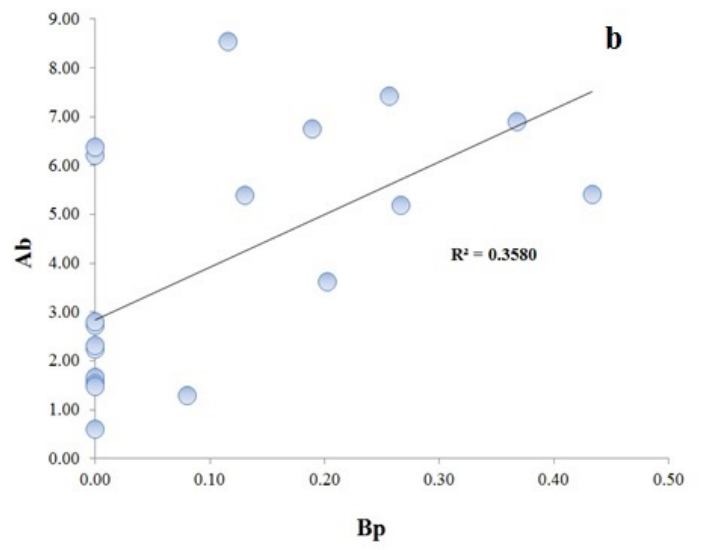
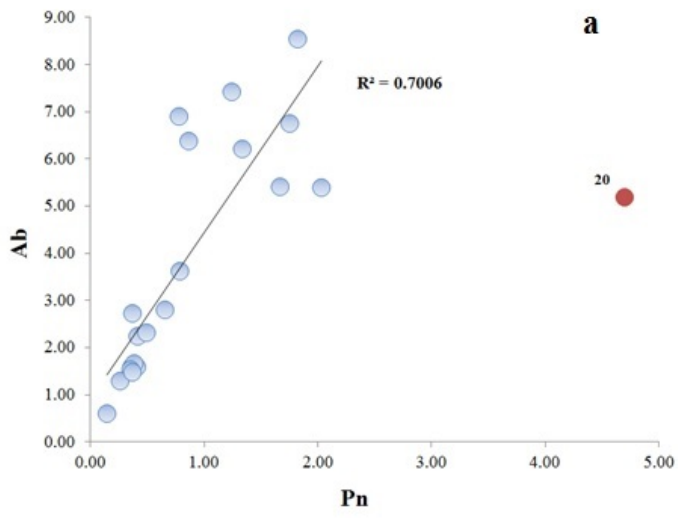
№ образца	Концентрация компонента, % отн. на сумму площадей пиков n-алканов по m/z 57					Концентрация компонента, % отн. на сумму площадей всех пиков	
	Ab	Bp	Pn	Py	APn/Pn	S	Sq
—	m/z 91	m/z 154	m/z 178	m/z 202	m/z(192+206)/178	m/z 64	m/z 69
20b	5.19	0.27	4.70	0.33	0.75	6.30	n.d
23b	5.41	0.43	1.67	0.52	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	n.d.
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	n.d.	0.41	0.37	0.54	27.70	1.80
45b	2.79	n.d.	0.66	0.11	0.25	30.80	0.43
48b	2.32	n.d.	0.49	0.10	0.53	24.60	n.d.
49b	1.46	n.d.	0.36	0.10	0.75	15.45	n.d.
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	n.d.
34m	0.61	n.d.	0.14	0.14	0.48	30.06	0.42
37m	1.66	n.d.	0.38	0.08	0.34	26.00	4.19
38m	1.54	n.d.	0.35	0.10	0.66	33.20	1.29
40m	2.73	n.d.	0.37	0.09	0.64	25.70	1.10
43m	2.24	n.d.	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

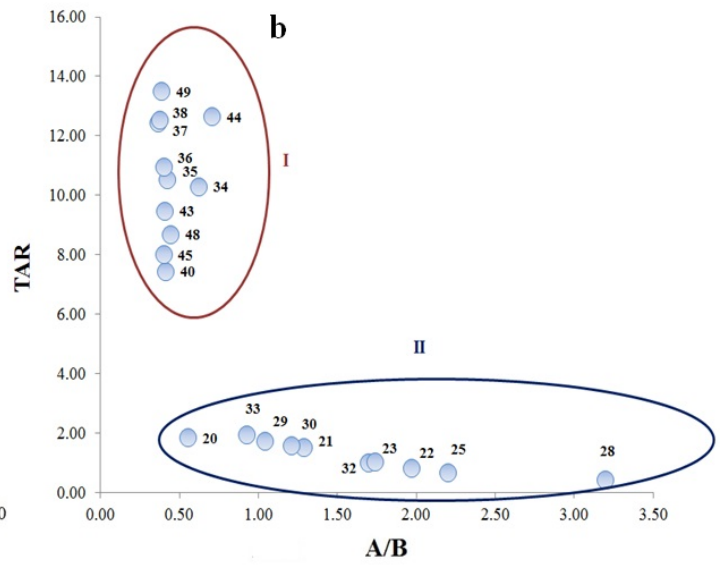
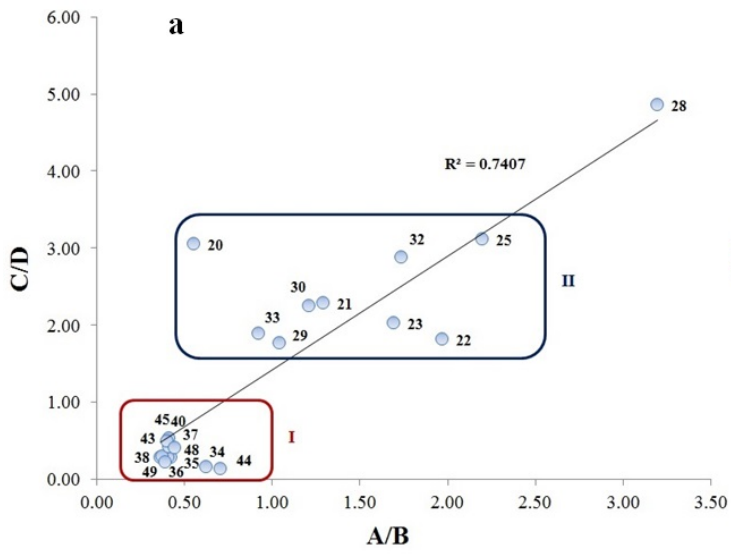
Примечание

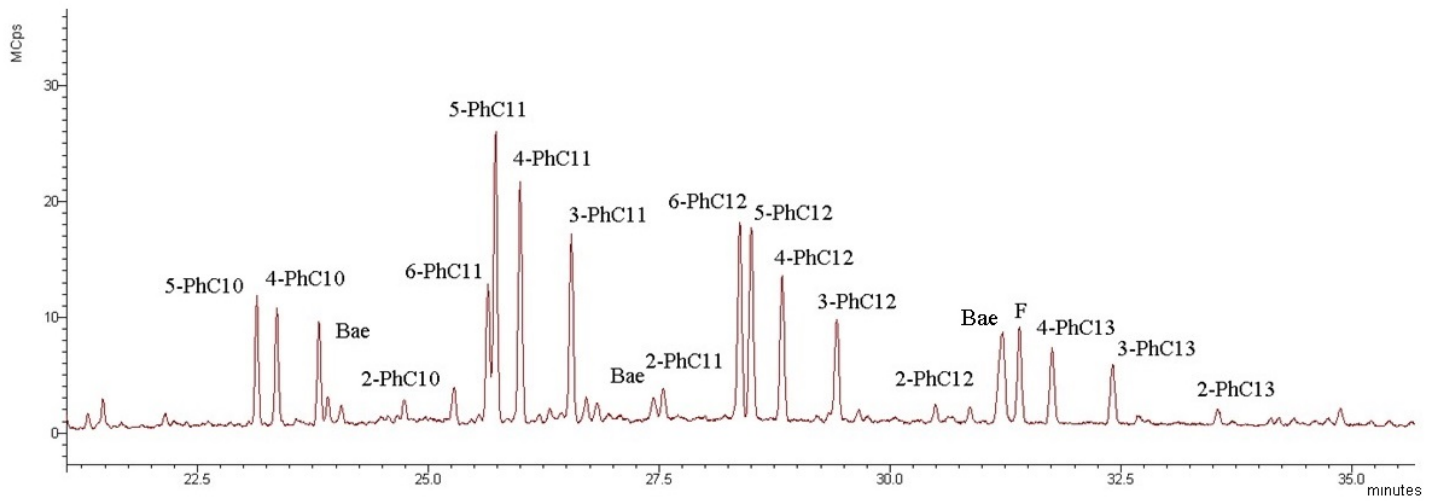
Sq — сквален, S — элементарная сера (S₆+S₈); Ab — фенилалканы с незначительной примесью линейных n-алкилбензолов (рис.7), Bp — бифенил, Pn — фенантрен, Py — пирен; APn/Pn — отношение содержания суммы метилфенантронов и диметилфенантронов к содержанию голаядерного фенантрена, n.d. — аналитический сигнал соединения отсутствует. Avb — средняя концентрация компонентов на станциях за пределами метановых эмиссий, Avm — средняя концентрация компонентов на станциях в зонах метановых эмиссий.

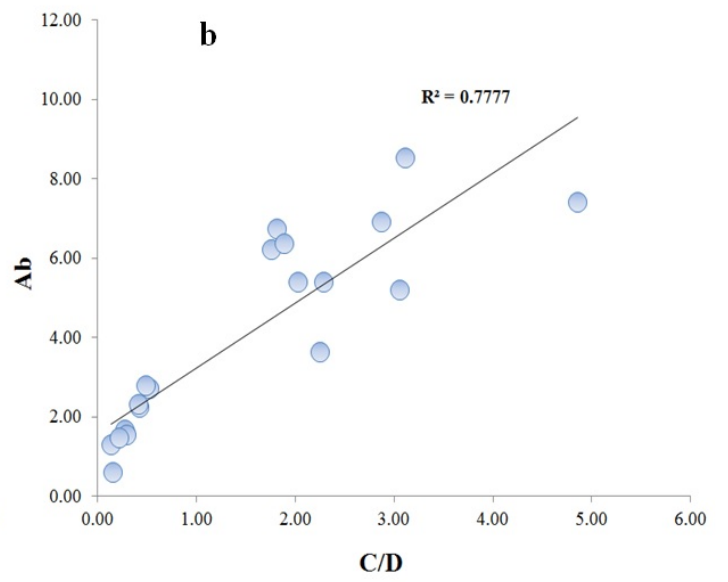
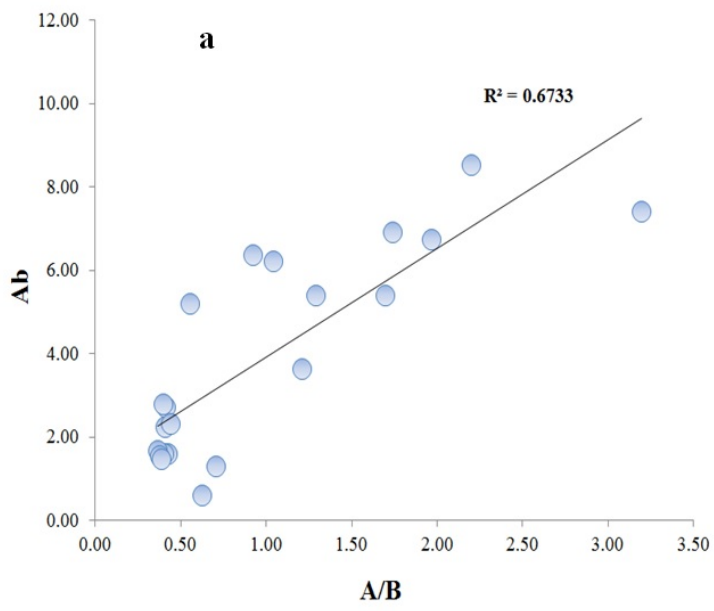




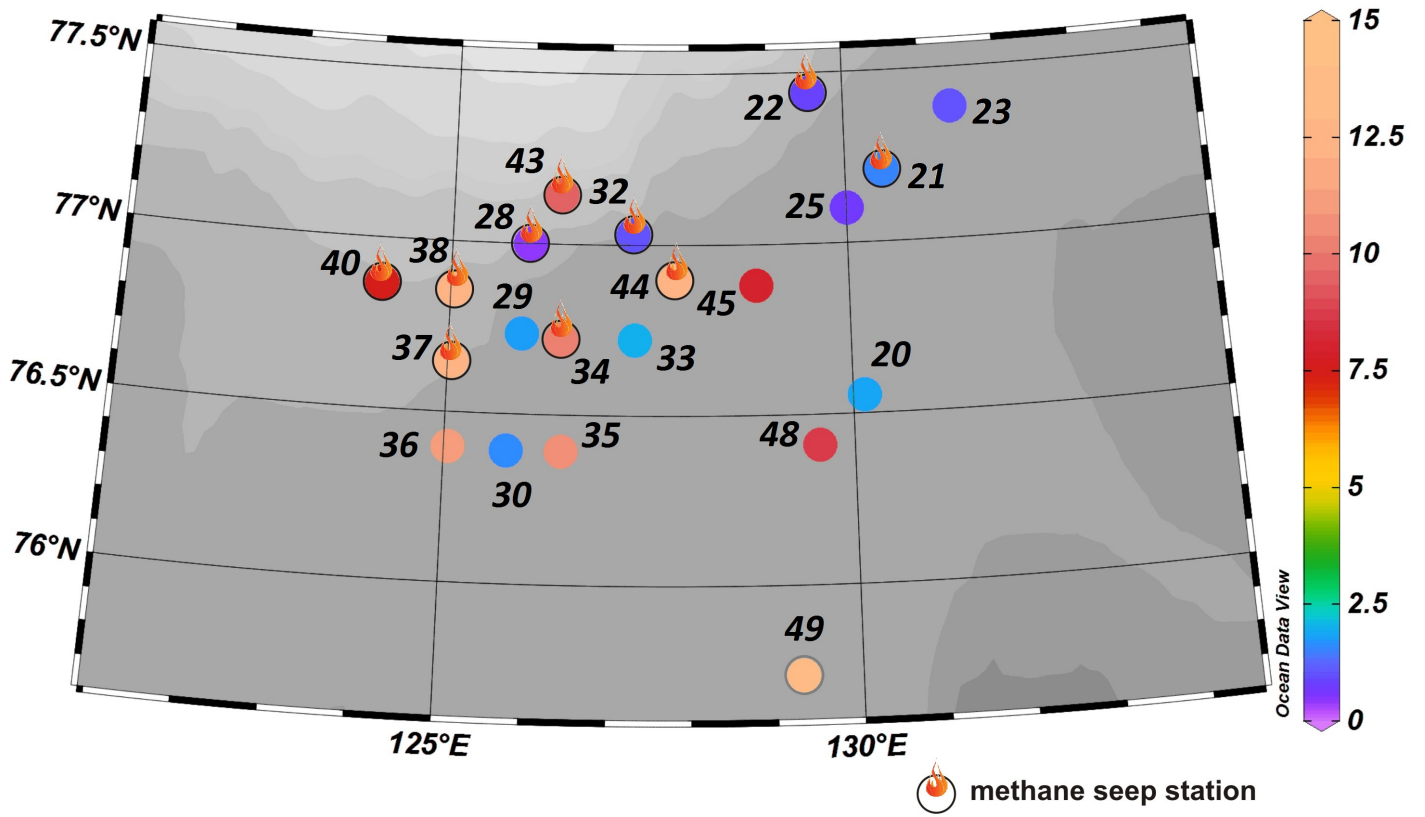


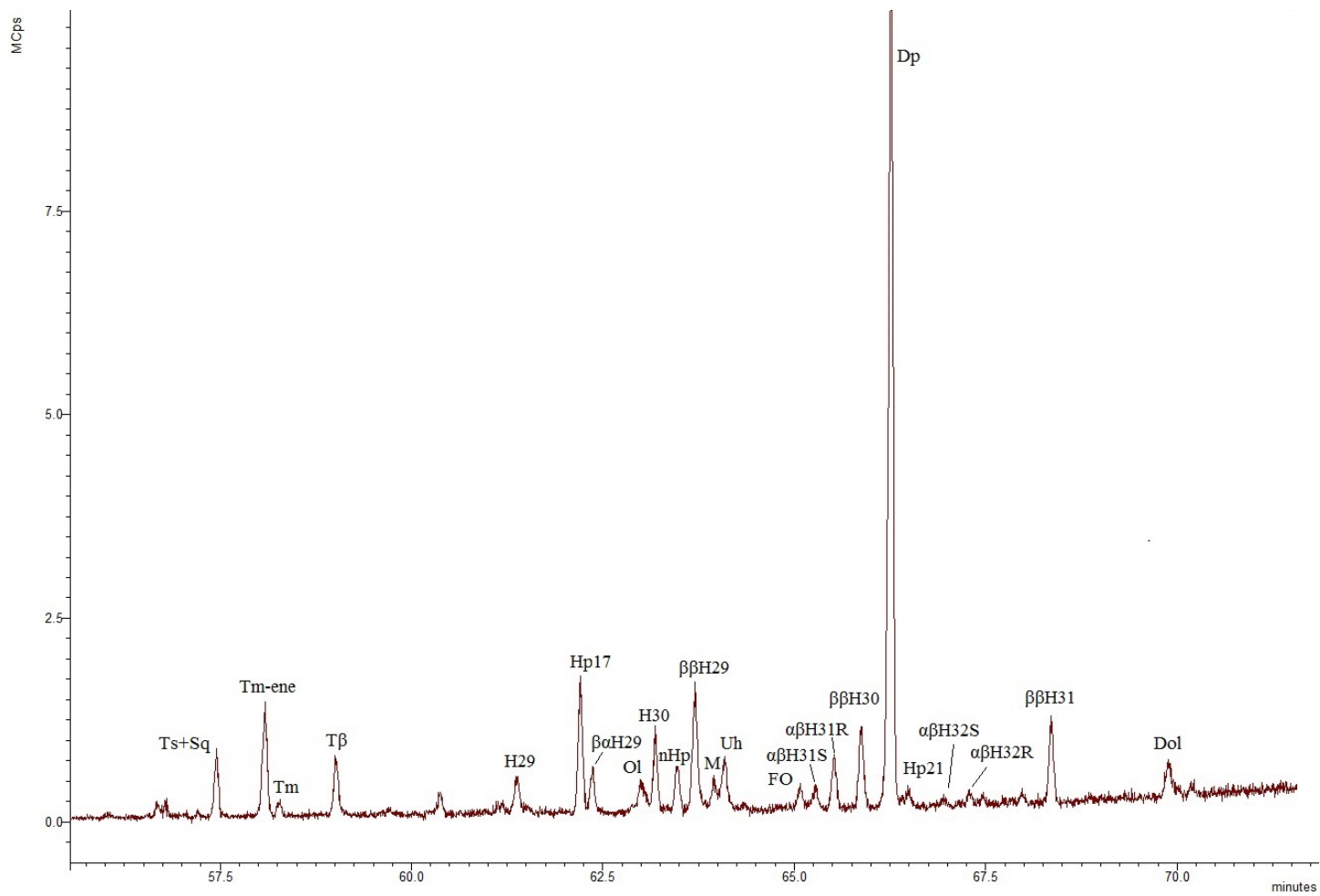


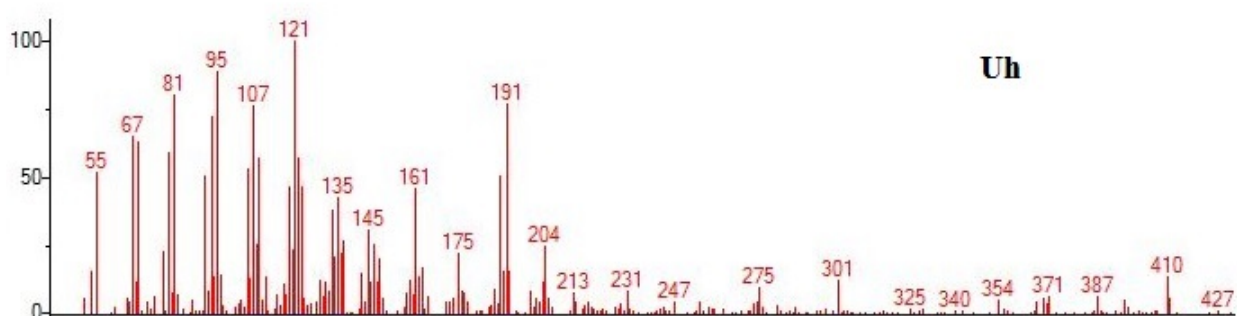
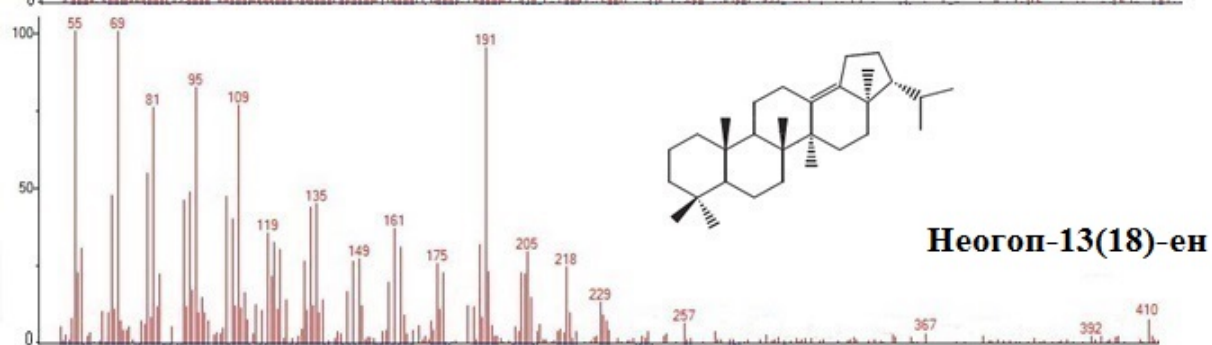
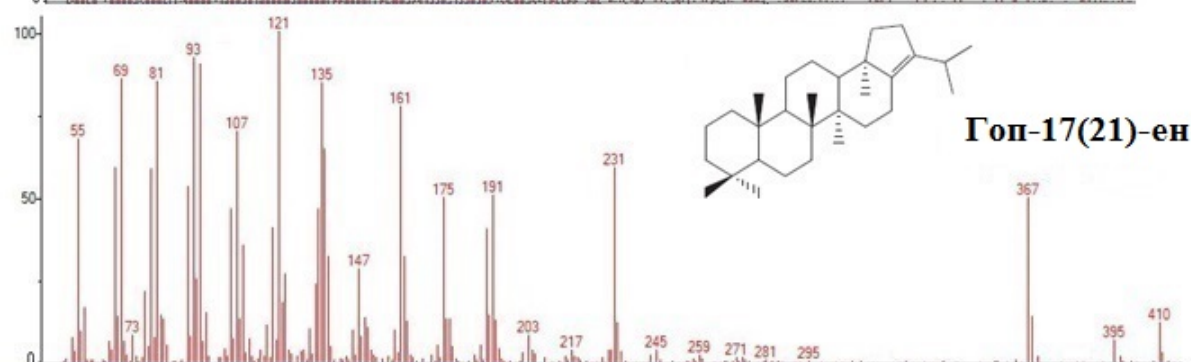
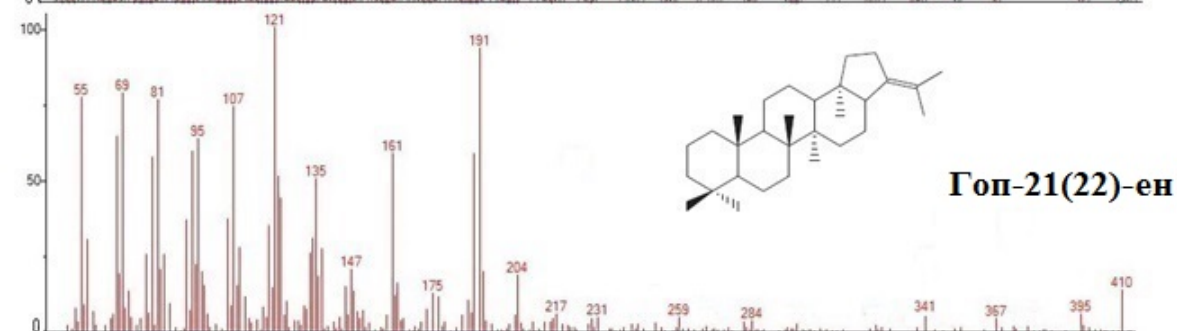
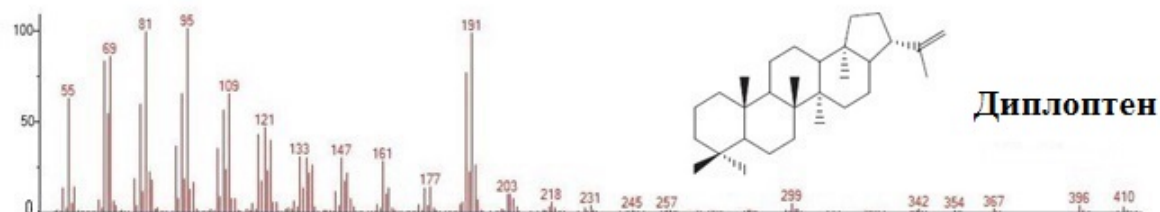
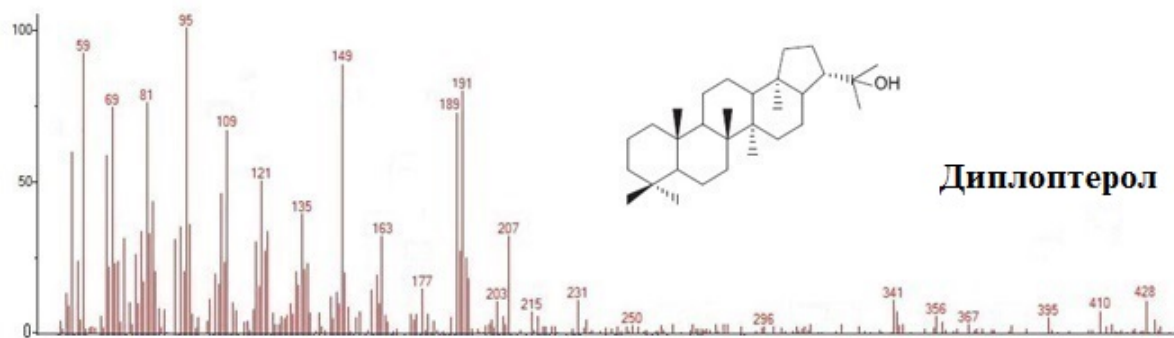


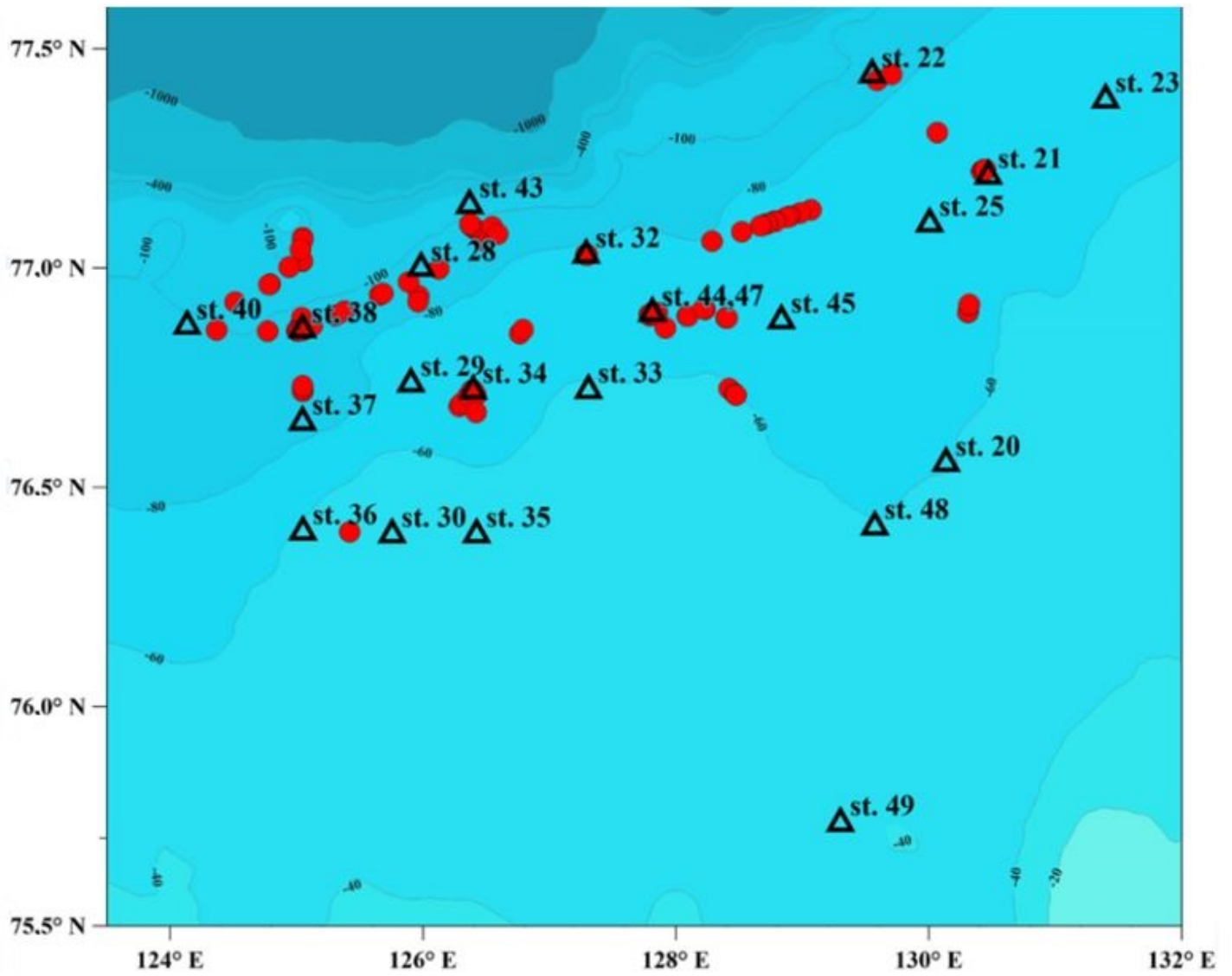


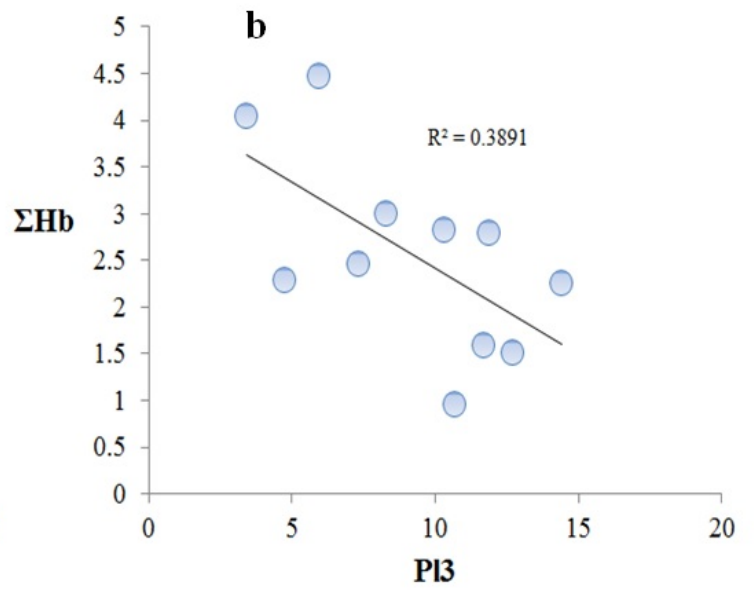
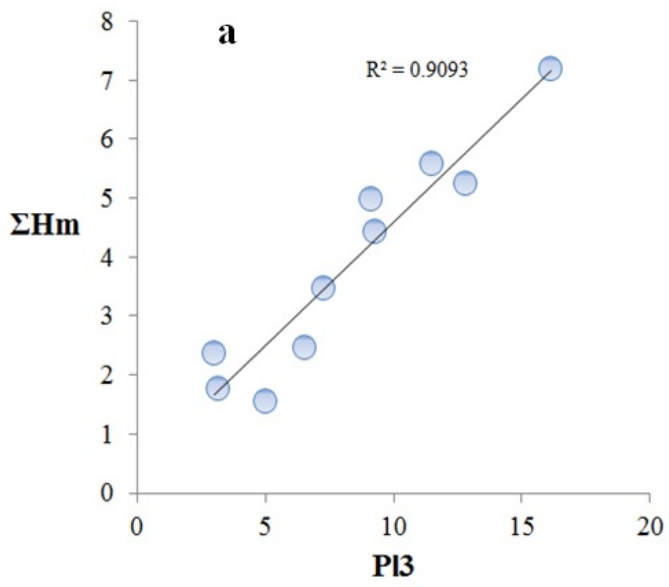
TAR



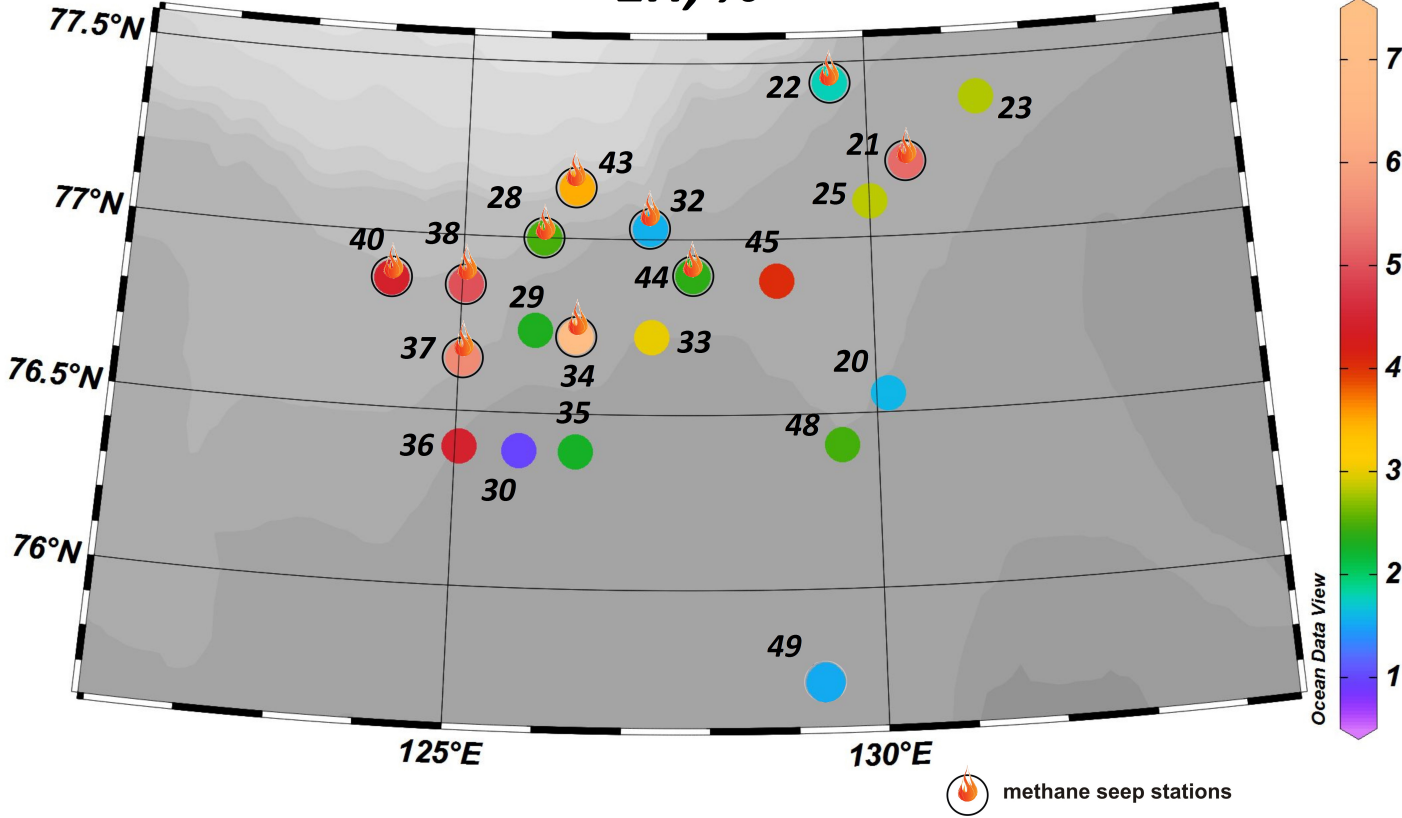


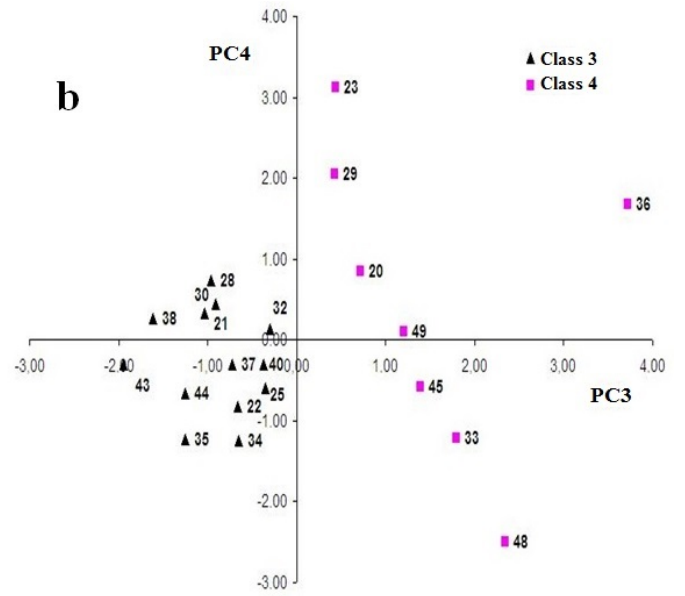
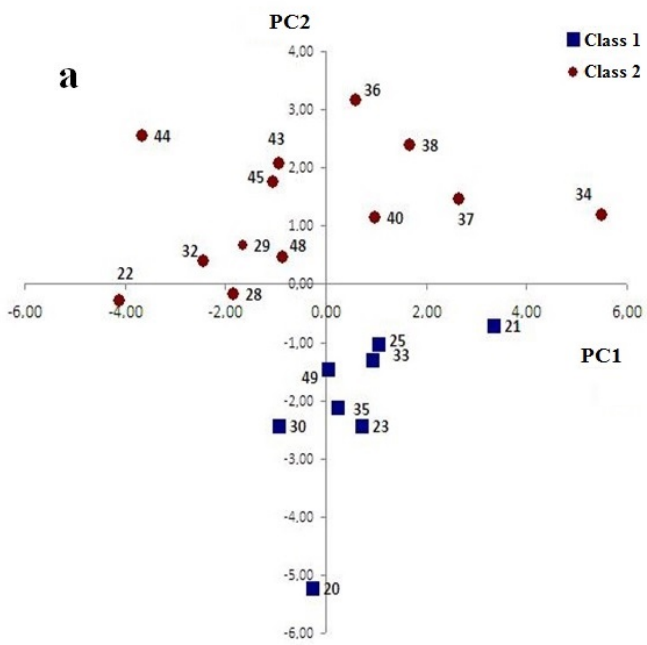






$\Sigma H, \%$





SUPPLEMENTARY INFORMATION

Table S1. The mineralogical composition of the Laptev Sea bottom sediments.

Sample	Sand fraction, % wt.			Pelite fraction, % .wt			Aleurite fraction, % .wt.	
	Ps1	Ps2	Ps3	PI1	PI2	PI3	A1	A2
20	0.00	0.00	0.00	19.63	43.14	11.70	0.39	25.14
21	0.00	0.00	0.99	18.19	40.62	12.82	2.92	24.46
22	0.45	9.09	58.81	4.96	11.82	3.16	6.24	5.47
23	0.00	0.00	0.00	19.00	39.43	11.88	0.59	29.10
25	0.00	0.00	0.00	18.79	37.86	10.31	0.58	32.46
28	0.55	11.56	27.76	10.25	22.92	6.53	2.78	17.65
29	0.82	17.08	40.79	7.36	17.61	4.75	3.21	8.38
30	0.25	1.95	15.37	15.18	37.34	10.69	3.67	15.55
32	1.17	16.76	42.79	6.79	18.19	5.03	2.75	6.52
33	1.10	2.23	27.41	12.29	29.78	8.29	4.41	14.49
34	0.00	0.00	0.00	20.09	49.01	16.17	0.00	14.73
35	0.65	1.09	1.94	17.68	43.97	14.42	1.02	19.23
36	0.02	2.54	13.89	7.54	20.08	5.93	41.66	8.34
37	0.00	3.38	15.14	15.28	40.16	11.49	1.98	12.57
38	1.10	6.67	19.93	13.36	32.24	9.13	2.78	14.79
40	1.46	1.04	15.72	13.44	31.43	9.30	10.12	17.49
43	0.00	0.39	12.88	13.43	27.17	7.29	11.51	27.33
44	0.24	13.61	52.84	4.53	10.35	3.03	9.90	5.50
45	0.24	22.22	48.04	5.36	11.90	3.40	2.47	6.37
48	0.52	7.00	33.46	11.01	26.67	7.35	2.29	11.70
49	0.38	0.09	2.93	16.38	37.42	12.73	5.31	24.76

Notation

Ps1 — coarse-grained sand, Ps2 — medium-grained sand, Ps3 — fine-grained sand; Pelite fractions: PI1 — from 0.01 to 0.005 mm; PI2 — from 0.005 to 0.001 mm; PI3 — <0.001 mm. Aleurite fractions: A1 — from 0.1 to 0.05 mm; A2 — from 0.05 to 0.01 mm.

Table S2. The relative concentrations of the identified triterpenoids in the composition of the Laptev sea bottom sediments.

Sample	Compounds, % relative on the sum of the areas of all peaks. And corresponding characteristic ions of these compounds.										
	Tm-ene	Tm	T β	H29	Hp17	$\beta\alpha$ H29	O1	H30	nHp	$\beta\beta$ H29	M
	m/z 191	m/z 191	m/z 191	m/z 191	m/z 231	m/z 191	m/z 191	m/z 191	m/z 191	m/z 191	m/z 191
20	0.213	0.118	0.160	0.046	0.180	0.054	0.186	0.110	n.d.	0.114	0.013
23	0.199	0.070	0.088	0.039	n.d.	0.043	0.116	0.051	n.d.	0.375	0.125
25	0.142	0.029	0.110	0.038	0.582	0.047	0.127	0.061	n.d.	0.162	0.046
29	0.043	0.011	0.069	0.028	0.673	0.032	0.092	0.056	n.d.	0.064	n.d.
30	0.043	0.007	0.026	0.020	n.d.	0.022	0.028	0.028	n.d.	0.080	n.d.
33	0.207	0.070	0.062	0.062	0.694	0.050	0.047	0.130	0.027	0.162	0.051
35	0.116	0.020	0.079	0.048	0.139	0.054	0.069	0.063	n.d.	0.133	0.039
36	0.223	0.023	0.174	0.086	0.950	0.139	0.215	0.141	0.038	0.279	0.071
45	0.178	0.022	0.113	0.040	0.548	0.086	0.034	0.078	0.031	0.209	0.046
48	0.338	0.035	0.132	0.058	0.314	0.089	0.132	0.150	0.011	0.260	0.035
49	0.216	0.060	0.298	0.044	0.077	0.066	0.089	0.086	n.d.	0.117	0.024
Avb	0.174	0.042	0.119	0.046	0.462	0.062	0.103	0.087	0.027	0.178	0.050
21m	0.241	0.046	0.156	0.143	0.880	0.073	0.146	0.260	0.072	0.247	0.108
22m	0.069	0.013	0.018	0.025	0.069	0.020	0.074	0.073	0.001	0.157	0.029
28m	0.063	0.018	0.050	0.048	0.110	0.038	0.059	0.110	0.001	0.224	0.028
32m	0.060	0.043	0.042	0.030	0.112	0.026	0.067	0.061	0.012	0.098	0.021
34m	0.300	0.037	0.153	0.115	0.930	0.115	0.175	0.212	0.120	0.340	0.095
37m	0.268	0.020	0.143	0.092	0.610	0.138	0.137	0.167	0.101	0.450	0.051
38m	0.212	0.025	0.118	0.079	1.060	0.072	0.137	0.149	0.125	0.228	0.062
40m	0.360	0.053	0.187	0.124	0.503	0.068	0.035	0.228	0.084	0.202	0.090
43m	0.077	0.023	0.066	0.041	0.520	0.057	0.053	0.055	0.081	0.130	0.023
44m	0.146	0.025	0.084	0.034	0.336	0.064	0.159	0.058	0.047	0.122	0.025
Avm	0.180	0.030	0.102	0.073	0.513	0.067	0.104	0.137	0.064	0.220	0.053

Notation

n.d. — no analytical signal; the designation of the triterpenoids see Fig. 10; Avb — the average concentration of the compounds outside the areas of the methane seeps, Avm — the average concentration of the compounds in the areas of the methane seeps.

Table S3. The relative concentrations of the identified triterpenoids in the composition of the Laptev sea bottom sediments.

Sample	Compounds, % relative on the sum of the areas of all peaks. And corresponding characteristic ions of these compounds.										
	Uh	FO	$\alpha\beta$ H31S	$\alpha\beta$ H31R	$\beta\beta$ H30	Dp	Hp21	$\alpha\beta$ H32S	$\alpha\beta$ H32R	$\beta\beta$ H31	Dol
	m/z 191	m/z 218	m/z 191	m/z 191	m/z 191	m/z 191	m/z 191	m/z 191	m/z 191	m/z 191	m/z 191
20	n.d.	0.001	0.036	0.064	0.074	0.140	n.d.	n.d.	n.d.	0.207	0.052
23	n.d.	0.230	0.055	0.092	0.080	0.920	n.d.	0.002	0.001	0.279	0.372
25	n.d.	0.099	0.091	0.154	n.d.	0.360	n.d.	0.036	0.026	0.297	0.644
29	n.d.	n.d.	n.d.	0.043	0.027	0.270	n.d.	0.038	0.032	0.285	0.618
30	n.d.	n.d.	n.d.	0.042	0.010	0.290	n.d.	0.065	0.039	0.084	0.203
33	0.070	0.299	0.016	0.035	0.139	0.930	0.041	0.024	0.015	0.127	0.079
35	0.053	0.324	0.021	0.042	0.071	1.160	n.d.	0.017	0.016	0.168	0.008
36	0.074	0.560	0.048	0.154	0.148	1.190	n.d.	0.023	0.029	0.408	0.264
45	0.057	0.287	0.021	0.062	0.144	1.890	n.d.	0.035	0.025	0.222	0.228
48	0.072	0.437	0.020	0.034	0.121	0.450	n.d.	0.047	0.034	0.259	0.001
49	n.d.	0.188	0.013	0.084	0.061	0.130	n.d.	0.023	0.024	0.161	0.029
Avb	0.065	0.303	0.036	0.073	0.088	0.703	0.041	0.031	0.024	0.227	0.227
21m	n.d.	0.594	0.019	0.055	0.244	1.700	0.145	0.070	0.050	0.256	0.470
22m	n.d.	0.084	0.021	0.034	0.080	0.580	0.001	0.037	0.025	0.188	0.326
28m	0.067	n.d.	0.045	0.058	0.082	1.100	0.001	0.025	0.016	0.130	0.256
32m	0.024	0.025	0.008	0.013	0.064	0.500	0.001	0.050	0.034	0.086	0.270
34m	0.119	0.541	0.029	0.087	0.257	3.280	0.100	0.075	0.048	0.237	0.530
37m	0.150	0.456	0.067	0.092	0.183	2.200	0.079	0.053	0.039	0.338	0.335
38m	0.163	0.355	0.055	0.090	0.144	1.680	0.070	0.041	0.035	0.239	0.332
40m	0.076	0.313	0.051	0.075	0.207	1.640	0.045	0.033	0.028	0.187	0.180
43m	0.060	0.162	0.025	0.066	0.077	1.510	0.050	0.084	0.056	0.197	0.270
44m	0.062	0.197	0.013	0.047	0.010	0.900	0.027	0.036	0.025	0.102	0.210
Avm	0.090	0.303	0.033	0.062	0.135	1.509	0.052	0.050	0.036	0.196	0.318

Notation

n.d. — no analytical signal; the designation of the triterpenoids see Fig. 10; Avb — the average concentration of the compounds outside the areas of the methane seeps, Avm — the average concentration of the compounds in the areas of the methane seeps.

Table S4. The indexes calculated on the basis of identified triterpenoids and OEP index for the Laptev sea bottom sediments.

Sample	Index					
	H29/H30	M/(M+H30)	S/(S+R) C ₃₁	S/(S+R) C ₃₂	Ol/H30	OEP
20b	0.42	0.72	0.36	—	1.68	2.63
23b	0.77	0.62	0.37	0.60	2.29	1.55
25b	0.63	0.39	0.37	0.58	2.09	1.75
29b	0.50	—	—	0.54	1.64	1.74
30b	0.71	—	—	0.63	1.00	1.86
33b	0.48	0.39	0.31	0.61	0.36	1.94
35b	0.76	0.38	0.33	0.52	1.10	1.77
36b	0.61	0.33	0.24	0.44	1.52	1.88
45b	0.51	0.37	0.25	0.58	0.44	2.12
48b	0.39	0.19	0.37	0.58	0.88	1.97
49b	0.51	0.22	0.13	0.49	1.03	2.11
Avb	0.57	0.40	0.31	0.56	1.28	1.94
21m	0.55	0.29	0.26	0.58	0.56	1.78
22m	0.34	0.28	0.38	0.60	1.01	1.34
28m	0.43	0.20	0.44	0.62	0.53	1.66
32m	0.49	0.26	0.38	0.59	1.10	1.69
34m	0.54	0.31	0.25	0.61	0.82	1.30
37m	0.55	0.23	0.42	0.58	0.82	2.04
38m	0.53	0.29	0.38	0.54	0.92	2.00
40m	0.54	0.28	0.40	0.54	0.15	2.25
43m	0.75	0.29	0.28	—	0.96	2.05
44m	0.58	0.30	0.22	0.59	2.73	1.45
Avm	0.53	0.27	0.34	0.58	0.96	1.76

Notation

Avb — the average values of the indexes outside the areas of the methane seeps, Avm — the average values of the indexes in the areas of the methane seeps. $OEP = (C_{21} + 6 \cdot C_{23} + C_{25}) / (4 \cdot C_{22} + 4 \cdot C_{24})$.

Figure S1. Rock-Eval pyrogram of the sample № 25. S1 parameter mean the peak of the output of the adsorbed organic substances at the temperature of 300°C and S2 parameter mean the peak of the output of the thermal destruction products of organic matter. The red line is the heating curve of the furnace (heating curve).

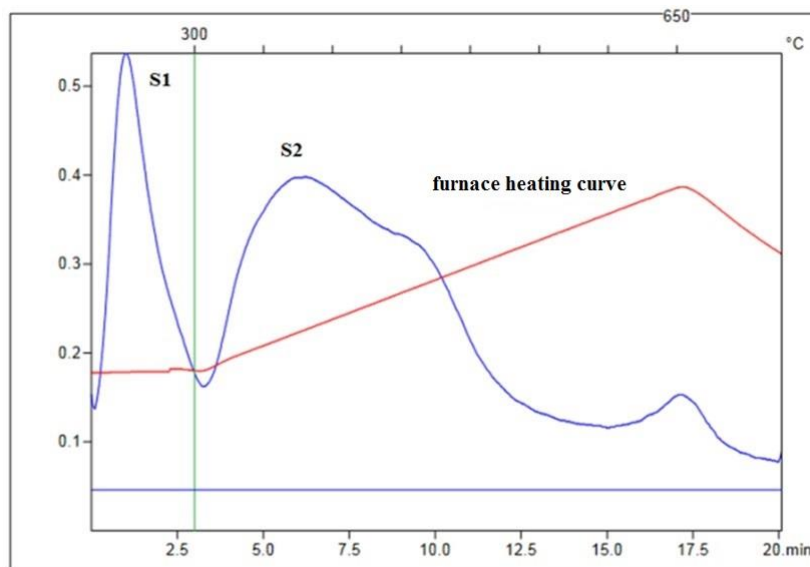


Figure S2. Dependences of the parameters S1 on TOC (a) and S2 on TOC (b).

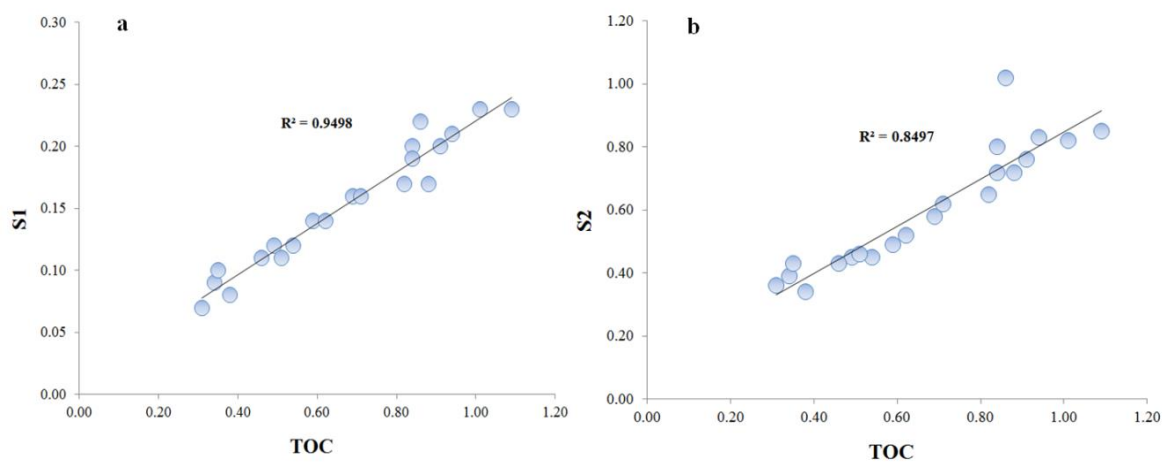


Figure S3. Confirmation of the identification of hop-21(22)-ene by the MS-MS method. The transition peak is $M^+ = 410 \text{ a.m.u} \rightarrow [50 - 500 \text{ a.m.u}]$ (a) and $M^+ = 410 \text{ a.m.u} \rightarrow [191 - 191.2000]$ (b) and the spectrum of this compound (c).

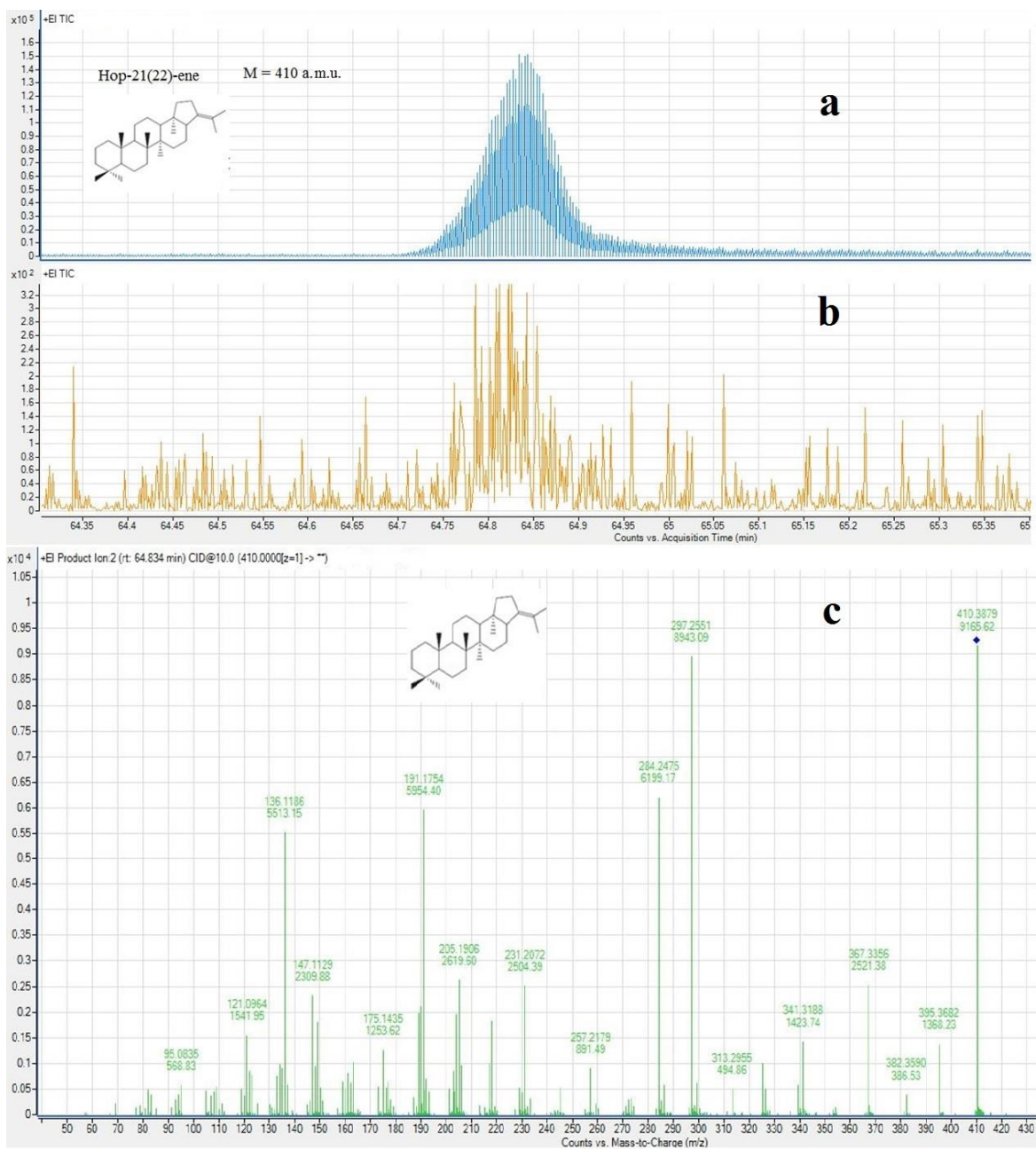


Figure S4. The chromatogram of the sample №22, obtained in the MRM mode ($M^+ = 410 \text{ a.e.m} \rightarrow 191, 189, 121, 367$) for confirmation of the identification of the individual triterpenoids.

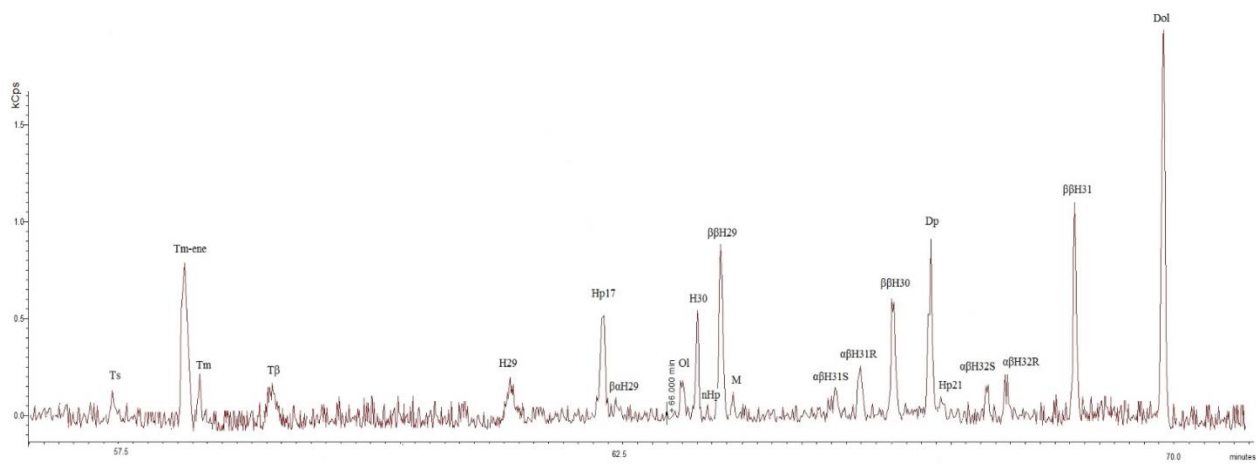


Figure S5. The dependences of the content of organic carbon on the amount of finely dispersed fraction of pelite and sand in the methane emission zones (a,b) and beyond their (c,d) respectively.

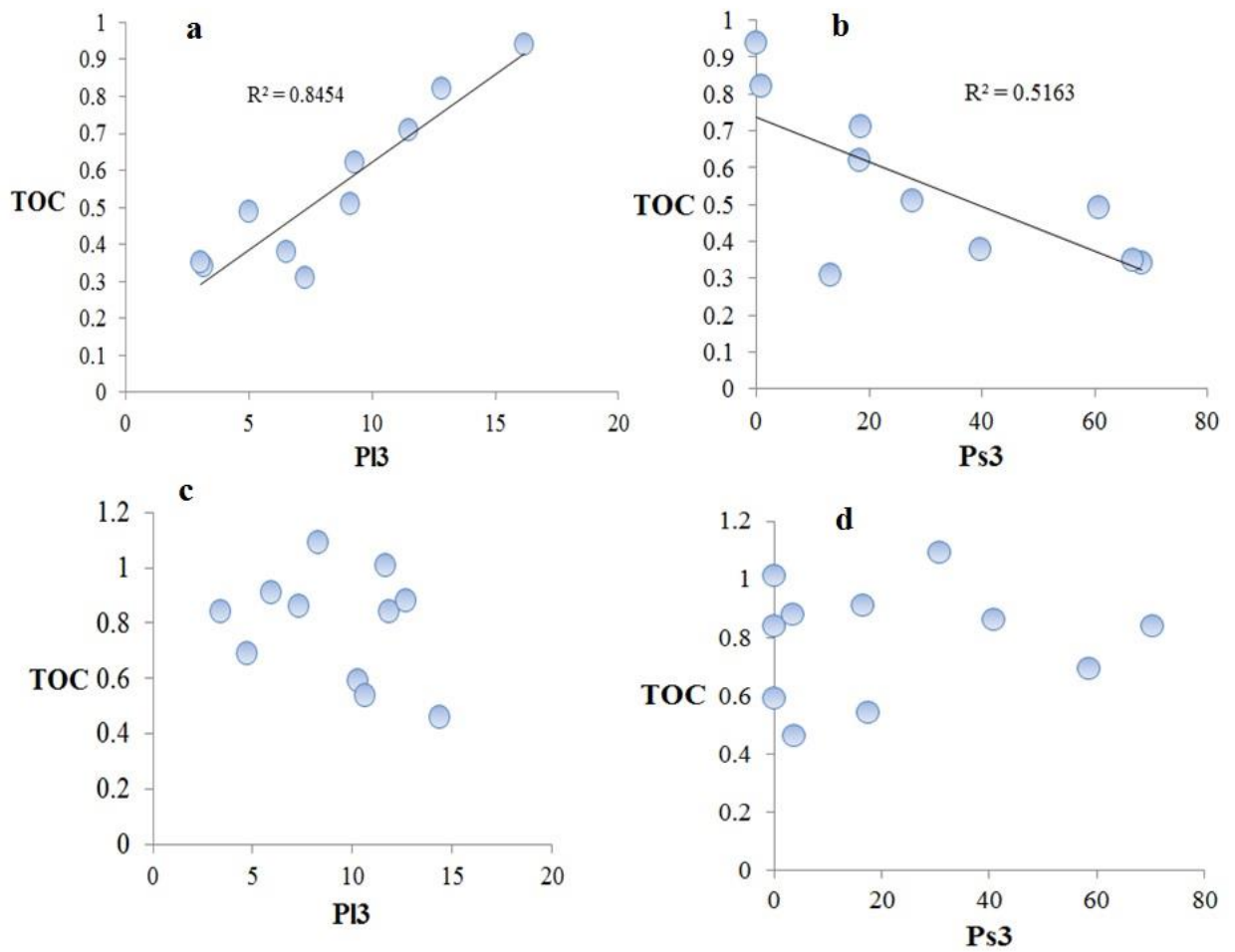


Figure S6. Correlations of the identified hopanoids with respect to the finely dispersed fraction of the pelite (P13) in the zone of registered methane seeps. The red circle denotes a station (№21 in the case of Uh) that falls out of the trend.

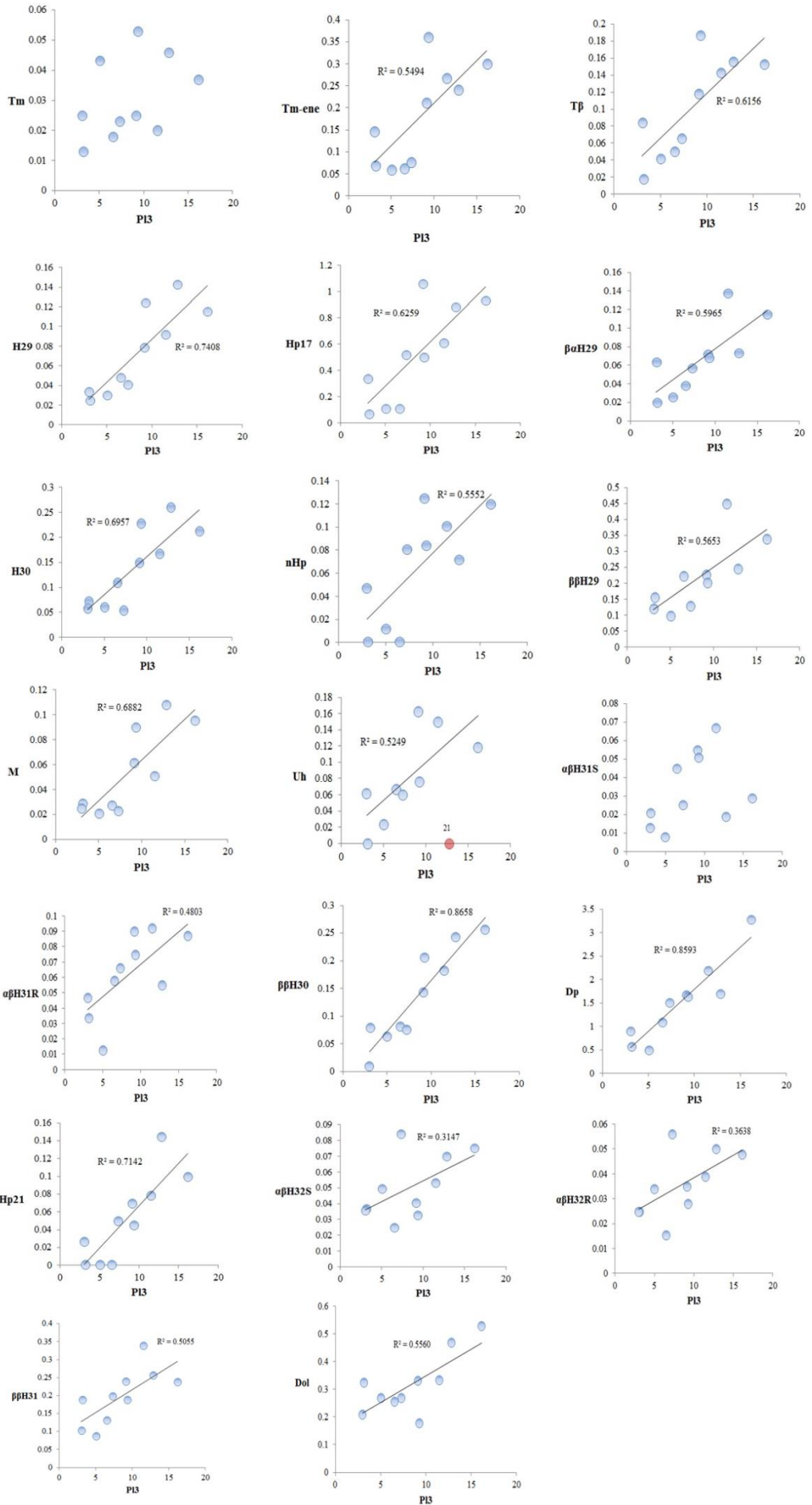


Figure S7. Relationships between the relative concentrations of the identified hopanoids and content of the finely dispersed fraction of the pelite in the sediment (P13) outside the zone of registered methane seeps.

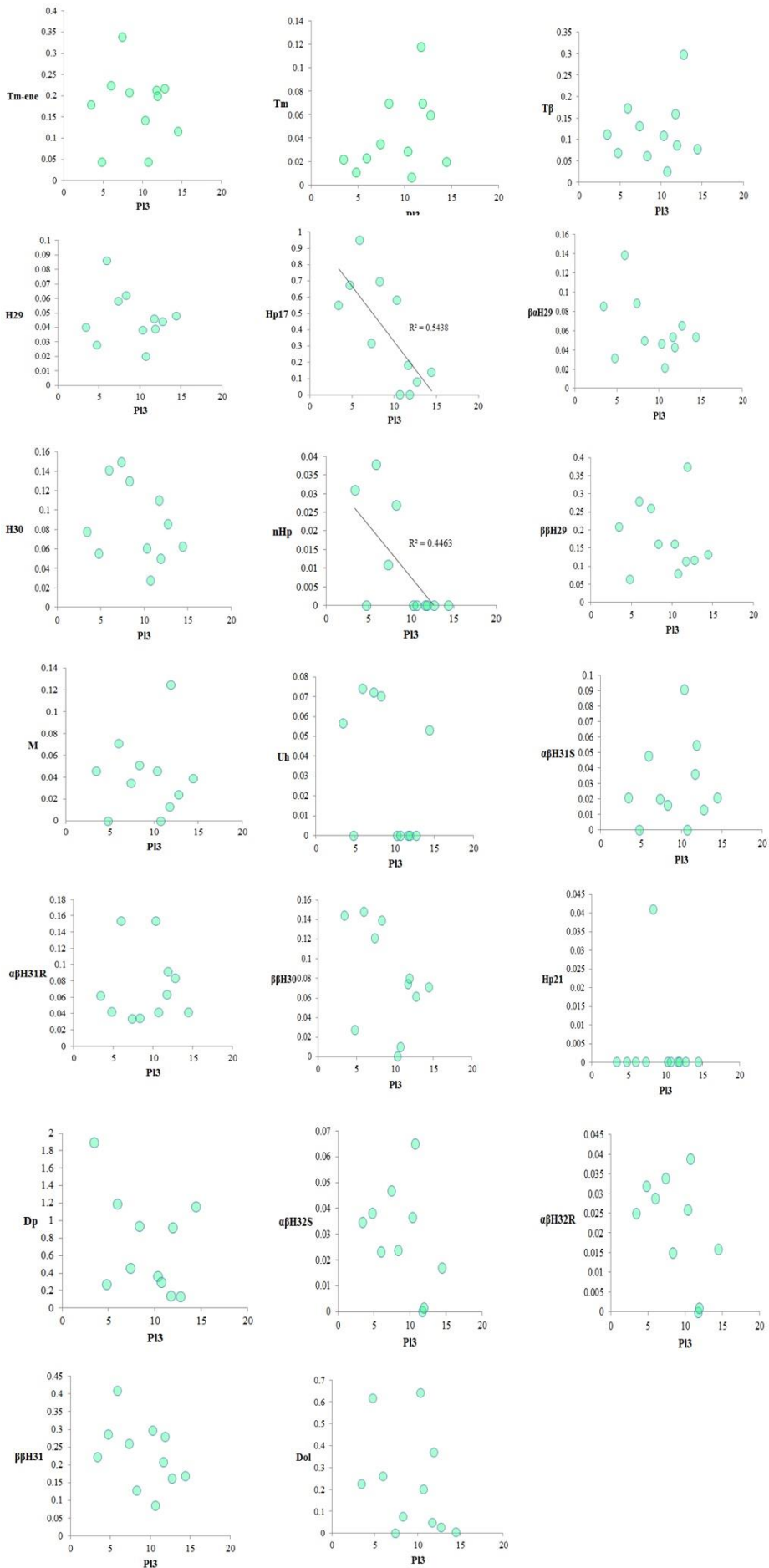


Figure S8. Relationships between the moretane index $M/(M+H30)$ and the hopane index $\alpha\beta C_{31} S/(S + R)$ for stations located in the methane emission zones (a) and outside these zones (b).



Figure S9. Dependences of D:A-friedolean-6-ene and oleanane from the TAR index are shown. I mean the group of the stations with the predominant contribution of the terrigenous organic matter (OM), and II mean the group of the stations with increased contribution of OM of the marine origin. The numbers indicate sampling stations.

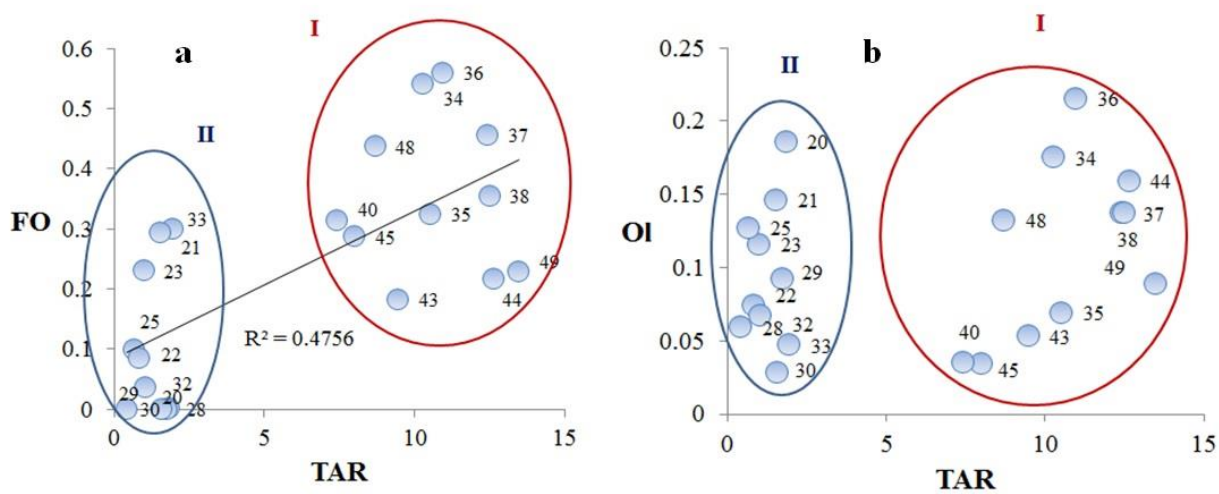


Figure S10. Distribution of the total organic carbon (TOC) content in the area of the investigated polygon. The fire icon indicates a station in the area of the registered methane seeps.

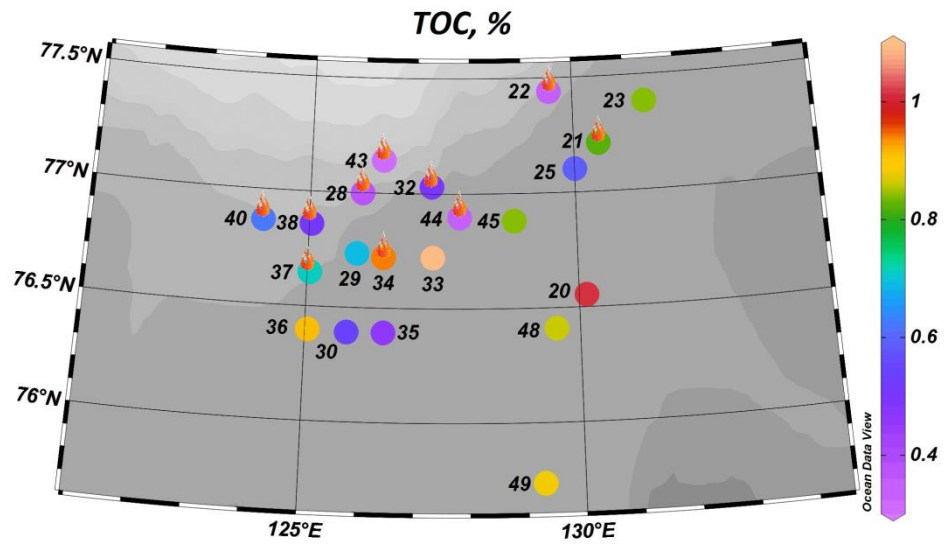


Figure S11. Distribution of the $\delta^{13}\text{C}$ values in the area of the investigated polygon.

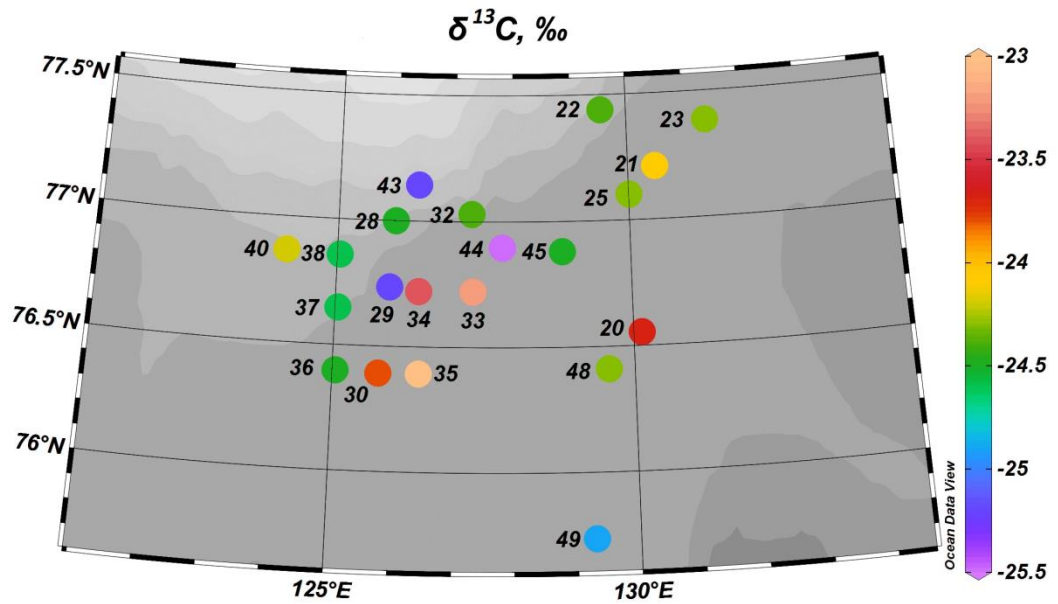


Figure S12. Ratio between OEP index and TAR index is shown. I mean the group of the stations with the predominant contribution of the terrigenous OM, and II mean the group of the stations with increased contribution of OM of the marine origin. Numbers indicate the numbers of the sampling stations.

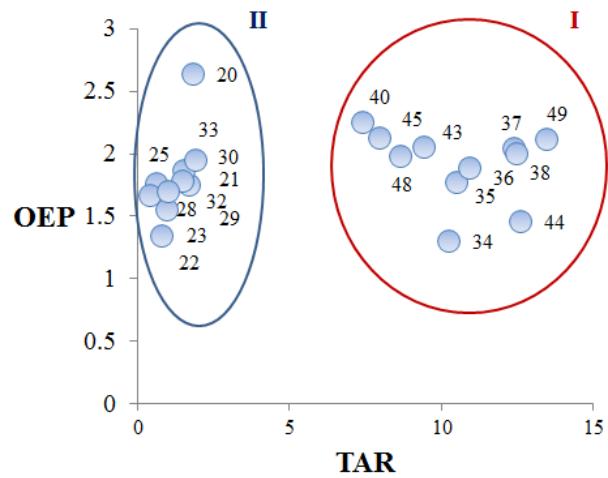


Figure S13. Distribution of the values of A/B index in the area of the investigated polygon. The fire icon indicates a station in the area of the registered methane seeps.

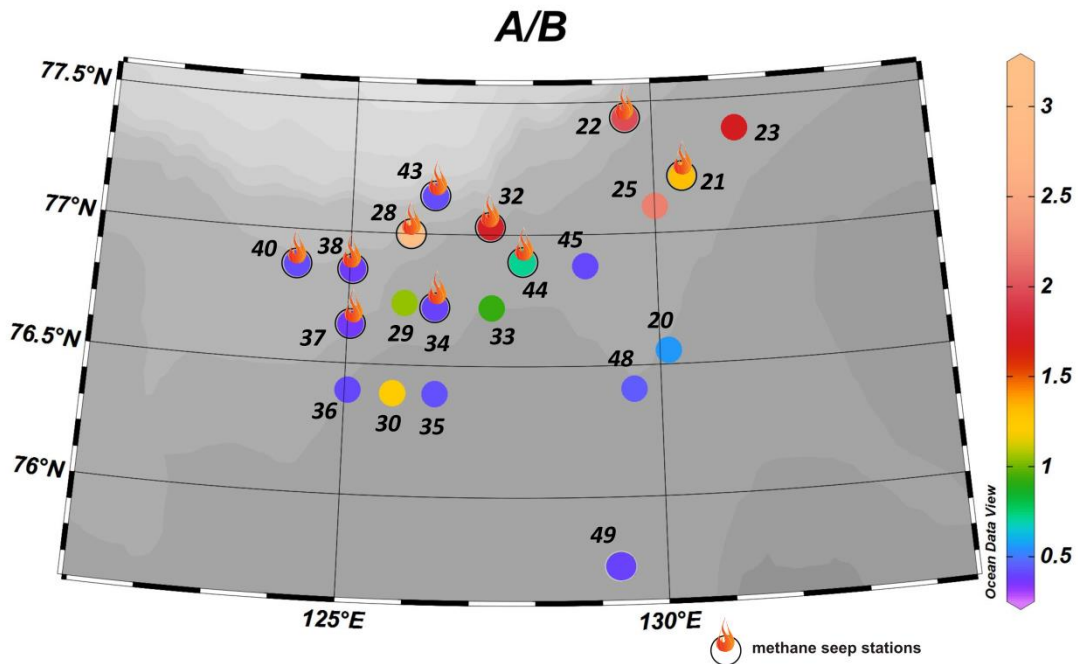
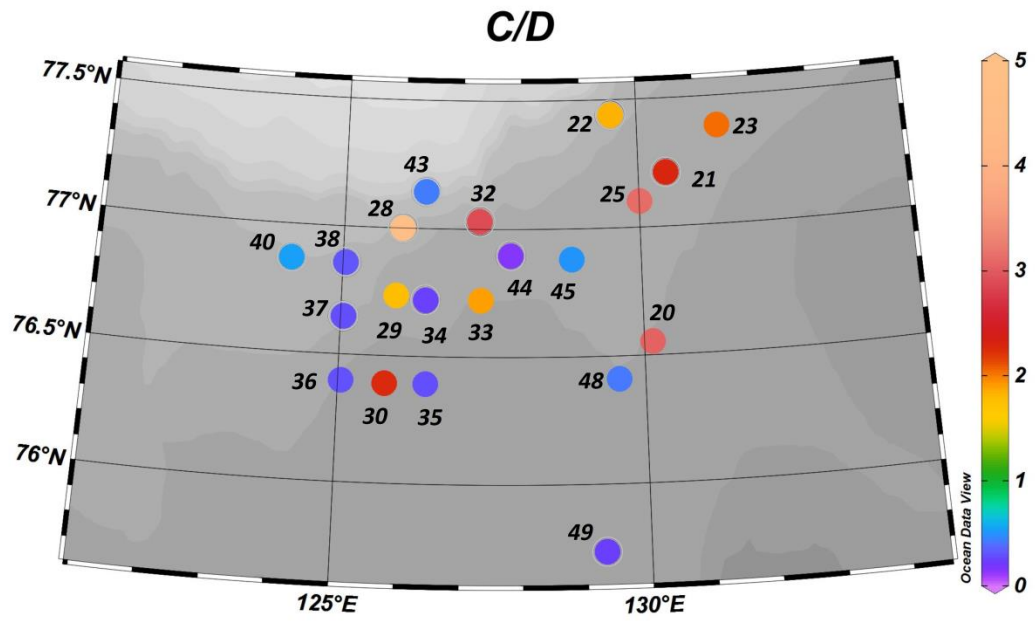


Figure S14. Distribution of the values of C/D index in the area of the investigated polygon.



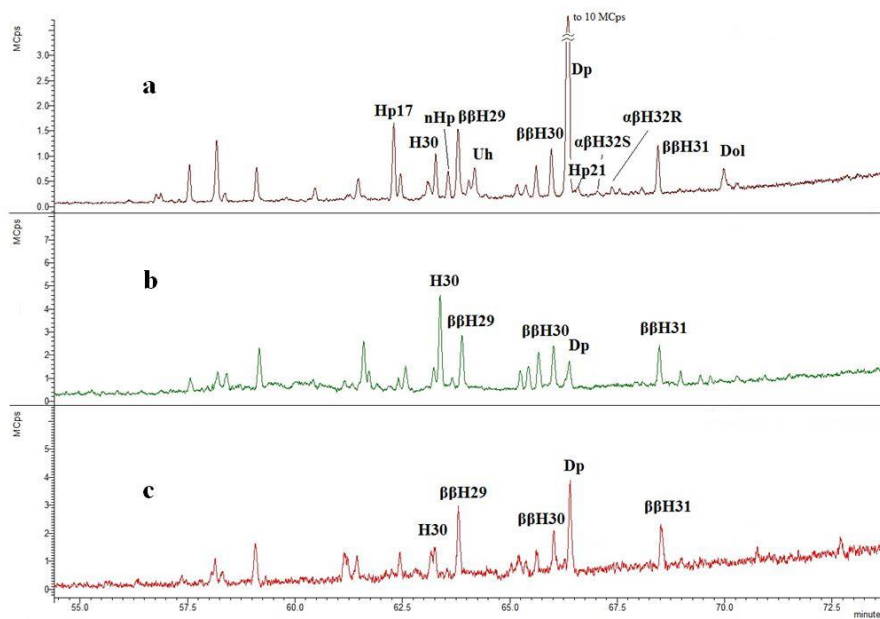


Figure S15. Chromatogram (m/z 191) of the extract of the sediment sample collected at station № 40 (a), and chromatograms (m/z 191) of extracts of sediment samples collected outside the investigation polygon P1 (b, c).

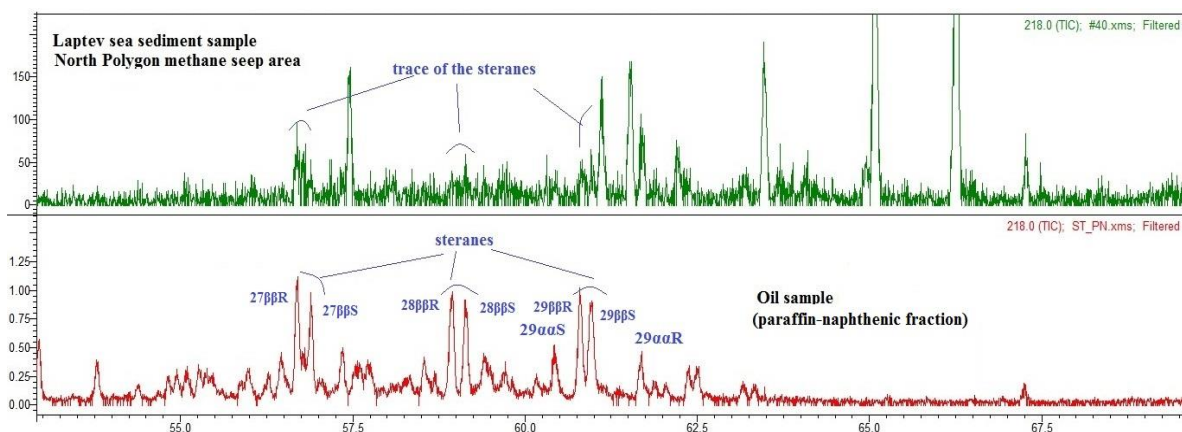


Figure S16. Chromatogram (m/z 218) of the extract of the sediment sample collected at station № 40 (top), and chromatogram (m/z 218) of the paraffin-naphthenic fraction of the standart oil sample (bottom). 27ββR — 5α(H),14β(H),17β(H),20(R)-cholestane; 27ββS — 5α(H),14β(H),17β(H),20(S)-cholestane; 28ββR — 24-methyl-5α(H),14β(H),17β(H),20(R)-cholestane; 28ββS — 24-methyl-5α(H),14β(H),17β(H),20(S)-cholestane; 29ααS — 24-ethyl-5α(H),14α(H),17α(H), 20(S)-cholestane; 29ααR — 24-ethyl-5α(H),14α(H),17α(H),20(R)-cholestane; 29ββR — 24-ethyl-5α(H),14β(H),17β(H),20(R)-cholestane; 29ββS — 24-ethyl-5α(H),14β(H),17β(H),20(S)-cholestane.