

УДК 550.46:547.9:551.35(261-191.2)

Моргунова И.П.¹, Петрова В.И.², Литвиненко И.В.³, Черкашев Г.А.⁴

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов Мирового океана им. И.С. Грамберга» (ФГУП «ВНИИОкеангеология им. И.С.Грамберга»), Санкт-Петербург, Россия, ¹inik@list.ru, ²petrovavi@mail.ru, ³ivanlitvinenko@mail.ru, ⁴cherkashov@mail.ru

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО СОВРЕМЕННЫХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ПОЛЯ СЕМЕНОВ (СРЕДИННО-АТЛАНТИЧЕСКИЙ ХРЕБЕТ)

В результате изучения состава и распределения рассеянного органического вещества поверхностных донных отложений гидротермального поля Семенов (13°с.ш., Срединно-Атлантический хребет) детально охарактеризованы современные процессы его трансформации и выявлен ряд закономерностей, в соответствии с которыми может протекать преобразование органического вещества в районе исследования. Установлено, что высокое содержание масляной фракции в групповом составе органического вещества является объективным показателем современной или реликтовой гидротермальной активности региона. При этом распределение молекулярных маркеров (изопреноидов, n-алканов, цикланов и полиароматических углеводов) свидетельствует о том, что состав и уровень преобразования органического вещества контролируется, прежде всего, биологическим разнообразием и специфическими абиотическими условиями окружающей среды.

Ключевые слова: *рассеянное органическое вещество, углеводороды, биомаркеры, гидротермальное поле, газовая хроматография-масс спектрометрия, Срединно-Атлантический хребет.*

Введение. На сегодняшний день в зонах срединно-океанических хребтов открыто более трёхсот гидротермальных полей, которые являются объектами пристального внимания мирового научного сообщества. Интерес к гидротермальным системам обусловлен не только их приуроченностью к обширным скоплениям сульфидных руд, но и уникальными геологическими, геохимическими и биологическими условиями среды, характеризующими эти регионы [German, VonDamm, 2003; Simoneit, 2005; Богданов и др., 2006; Cherkashev et al., 2010; Konn et. al, 2011].

Локальная разгрузка высокотемпературных флюидов сопровождается образованием гидротермальных факелов и аномалий в водной толще, а также рудных построек, состоящих преимущественно из сульфидов цветных металлов и железа, скоплений сульфатов, силикатов, карбонатов и гидроокислов. Металлоносные и рудоносные осадки, обнаруженные в большом количестве вблизи таких построек, обогащены гидротермальным веществом, которое активно используется и трансформируется уникальными экстремофильными хемосинтезирующими сообществами, населяющими гидротермаль [Лисицын и др., 1993;

Виноградов, Верещака, 2006]. В результате их жизнедеятельности в донные осадки попадают биологические молекулы - биомаркеры, которые наследуя структуру своих биологических предшественников, трансформируются до соединений, устойчивых в геологических средах, уровень зрелости которых является отражением интенсивности воздействия стрессовых факторов гидротермальной среды на автохтонное органическое вещество.

Гидротермальное поле Семенов (13°с.ш., Срединно-Атлантический хребет) открыто в 2007 г. во время 30-го рейса научно-исследовательского судна (НИС) «Профессор Логачев» [Beltenev et al., 2009]. В ходе повторной экспедиции в этот район в 2009 г. (32-й рейс НИС «Профессор Логачев») были получены данные о широком распространении сульфидных руд как на склонах, так и на вершине протяжённого подводного поднятия высотой до 800 м, залегающего на глубине от 2160 до 3020 м. При этом наличие гидротермальной биоты и данные видеонаблюдения разгрузки гидротермального флюида позволили зафиксировать активность на одном из участков поля Семенов [Cherkashev et al., 2010].

Изучение поверхностных отложений поля Семенов позволяет детально охарактеризовать современные процессы трансформации органического вещества. Необходимость подобного обобщения обусловлена сложностью динамики развития региона. Так, по результатам литологических исследований принципиальная схема гидротермально-осадочной толщи, непосредственно перекрывающей рудное тело, представляет собой «слоёный пирог» из последовательно сменяющих друг друга минеральных типов осадков [Русаков и др., 2011]. Это свидетельствует о существовавшей в прошлом циклической гидротермальной активности и о непосредственном влиянии рудоносных растворов на осадочные породы. Поверхностный слой отложений, за счёт контакта с придонными водами, характеризуется, как правило, окислительными условиями среды, в которых вполне комфортно существуют глубоководные аэробные хемолитоавтотрофные и симбиотические микроорганизмы. Но в периоды активных извержений и разгрузки высокоминерализованных гидротермальных флюидов аэробные условия среды могут сменяться периодами аноксии, что приводит к существенным изменениям в биоразнообразии и сказывается на составе и свойствах органического вещества. Изучение поверхностных осадков позволяет прояснить существующую на сегодняшний день геохимическую обстановку, выявить доминирующие процессы трансформации и источники поступления органического вещества, охарактеризовать биоразнообразие по составу биологических маркеров, а также выделить возможные зоны «свежих» гидротермальных аномалий.

Материалы и методы. По литологическому составу изученные образцы крайне неоднородны и представлены высококарбонатными птероподово-кокколито-фораминиферовыми илами с одной стороны и бескарбонатными металлоносными, рудоносными осадками, эдафогенным песком и глиной с другой. В структуре осадков обнаружены эдафогенные включения, детрит птеропод, биотурбационные пятна, а также разнообразный гидротермальный материал: корки и обломки руд, сульфиды, атакамиты, железо-марганцевые конкреции, базальты, оксигидрокислы железа, барит, оруденелые базальты и т.д.

Осадочные отложения для данной работы (17 поверхностных образцов непосредственно с рудного поля и один с удалённого регионального участка) отбирались в ходе совместного рейса ПМГРЭ и ВНИИОкеангеология на НИС «Профессор Логачёв» в 2009 г. с помощью коробчатого пробоотборника, телегрейфера и драги (рис. 1, табл. 1). Осадки сохранялись до момента камеральных исследований в стерильной таре при температуре -18°C . Стандартная аналитическая процедура включала в себя определение элементного состава отложений ($\text{C}_{\text{орг}}$, $\text{C}_{\text{карб}}$), группового и молекулярного состава растворимой части рассеянного органического вещества (ОВ) методами препаративной жидкостной хроматографии и газовая хроматография-масс спектрометрия (ГХ-МС) с применением системы Agilent Technologies GC System 6850/5973 [Петрова и др., 2010].

Результаты и обсуждение. По геохимическому составу высоко карбонатные ($\text{C}_{\text{карб}}=7,5\div 9,5\%$, $\text{CaCO}_3=62,6\div 79,23\%$) и металлоносные осадки ($\text{C}_{\text{карб}} \sim 2\%$, $\text{CaCO}_3 \leq 16,7\%$) рудного поля Семенов характеризуются не самыми высокими для гидротермальных регионов Атлантики содержаниями органического углерода $\text{C}_{\text{орг}}=0.05\div 0.5\%$, достигая только в некоторых пробах значений $0,9\%$ (табл. 1). Количество углеводов составляет от 12,5 до 93,8 мкг/г осадка (рис. 2), что в несколько раз меньше величин, установленных ранее для активных зон гидротермального поля Ашадзе-1 (13° с.ш., САХ, $\Sigma\text{УВ} \sim 230$ мкг/г), но превышает значения для неактивного рудного поля Ашадзе-2 ($\Sigma\text{УВ} < 50$ мкг/г) и фоновых пелагических областей ($\Sigma\text{УВ}=0,6\div 13$ мкг/г) (В.И. Пересыпкин, 2006) [Моргунова, 2012]. Такое распределение содержания углеводов выглядит вполне закономерным, учитывая, что биопродуктивность играет ключевую роль в поставке ОВ в осадки гидротермальных регионов.

Несмотря на то, что на диаграмме (рис. 2) станции фоновых, неактивных и активных гидротермальных зон достаточно чётко расходятся по содержанию углеводов в поверхностных донных отложениях, разделение весьма условно и некоторые станции

отклоняются от предполагаемого результата, попадая в смежные области или даже области соседних концентраций.

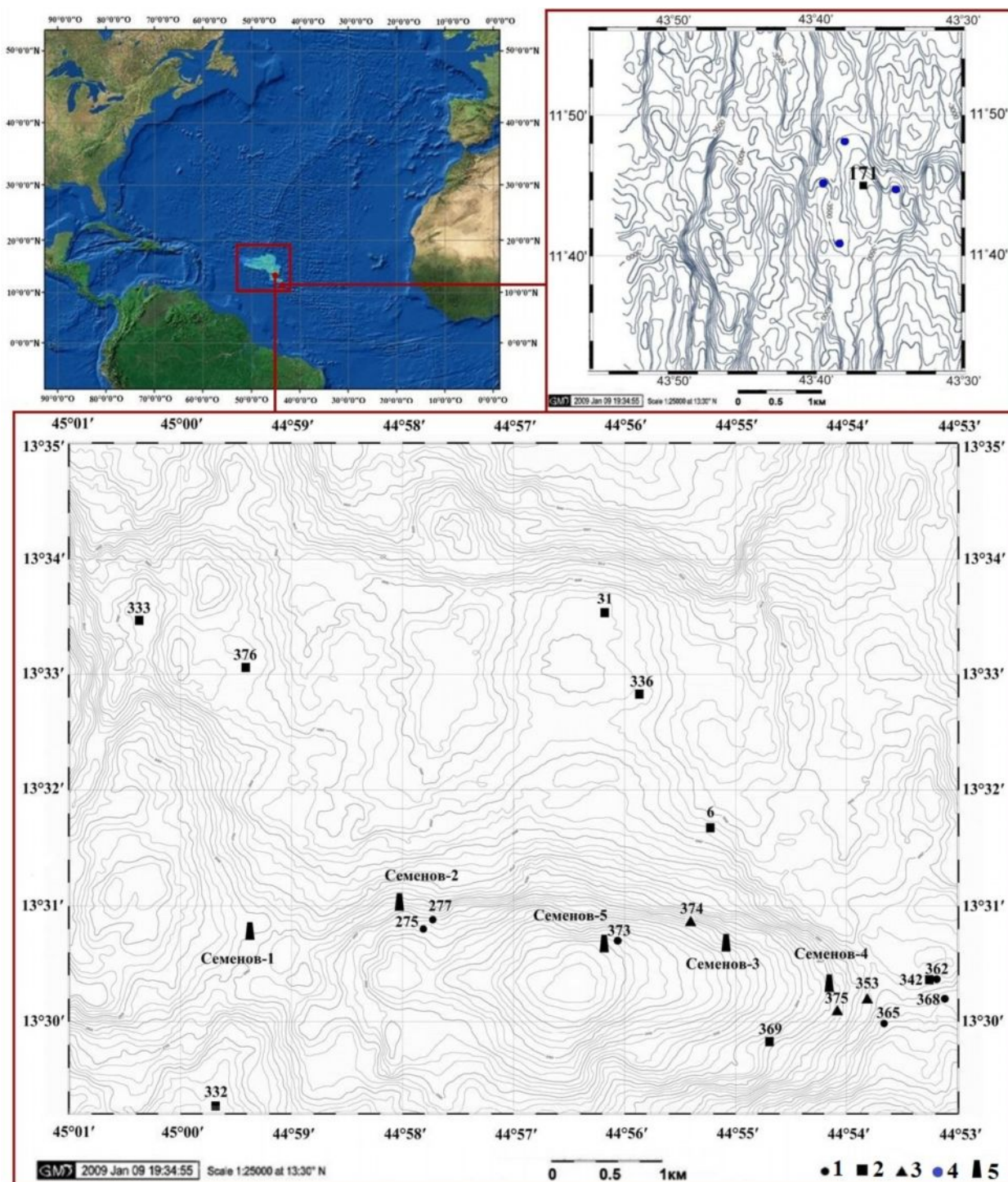


Рис. 1. Схема расположения изученных станций поверхностных осадочных отложений гидротермального поля Семенов (в правом верхнем углу – региональный, внизу – поисковый участки работ) (по материалам ПМГРЭ, 2009)

1 – телеграф; 2 – коробчатый пробоотборник; 3 – драга; 4 – зафиксированные гидрофизические аномалии; 5 – гидротермальные рудопроявления.

Таблица 1

Основные геологические и геохимические характеристики донных отложений

№ п/п	№ станции	Глубина моря, м	Литологическое описание	Содержание в осадке, %			Состав Ахл,%			% в ОВ	β	Me-Nf/Ar	УВ мкг/г
				Скарб	Сорг	Ахл	масла	смолы	асф-ны				
1	6	2960	Ил кокколито-фораминиферовый, пелит песчаный	9,42	0,40	0,002	11,2	84,7	4,1	99,0	0,3	3,0	13,8
2	31	2918	Ил кокколито-фораминиферовый, пелит песчаный	9,46	0,29	0,002	27,0	67,6	5,4	97,4	0,4	2,0	12,5
3	171	3877	Ил кокколито-фораминиферовый, пелит песчаный	8,65	0,43	0,012	62,5	36,1	1,4	97,9	1,6	2,9	75,0
4	275	2441	Рудоносный осадок, сульфидные руды, биоматериал	0,11	0,22	0,022	43,3	53,9	2,8	90,8	5,5	3,1	93,8
5	277	2517	Песок эдафогенный, гидротермальный материал	0,25	0,22	0,010	54,2	42,2	3,6	96,6	2,5	2,5	45,0
6	332	2888	Ил кокколито-фораминиферовый, пелит песчаный	9,37	0,36	0,003	25,0	64,6	10,4	98,8	0,5	2,7	15,0
7	333	2761	Ил кокколито-фораминиферовый, пелит песчаный, корки	9,25	0,35	0,010	53,3	45,5	1,3	97,7	1,5	3,2	51,3
8	336	2925	Ил кокколито-фораминиферовый, пелит песчаный	9,21	0,42	0,016	54,0	44,4	1,6	96,5	2,1	3,4	85,0
9	342	2843	Металлоносный осадок, алеврит, барит, сульфиды	0,10	0,48	0,005	34,7	62,2	3,1	98,4	0,6	3,0	34,0
10	353	2847	Металлоносный осадок, гидротермальный материал	0,33	0,47	0,004	44,4	55,6	0,0	98,5	0,5	4,0	25,0
11	369	2643	Песок фораминиферовый, пелит, эдафогенный материал	8,35	0,86	0,004	42,1	57,9	0,0	99,5	0,2	2,0	20,0
12	362	2857	Металлоносный осадок, пелит, гидротермальный материал	1,22	0,48	0,007	46,5	47,9	5,6	98,2	0,8	3,4	13,0
13	365	2959	Глина желтая, пелит, гидротермальный материал	0,00	0,05	0,004	53,2	42,9	3,9	88,9	4,3	13,0	41,0
14	368	2929	Металлоносный осадок, пелит	1,98	0,53	0,006	50,8	46,2	3,1	98,9	0,7	2,2	33,0
15	373	2242	Металлоносный осадок, пелит, гидротермальный материал	0,13	0,36	0,005	42,6	51,9	5,6	98,6	0,8	1,4	23,0
16	374	2525	Рудоносный осадок пирит-марказитовый	1,19	0,38	0,008	60,5	38,3	1,2	98,2	1,2	2,8	49,0
17	375	2745	Металлоносный осадок, рудный материал	0,99	0,35	0,005	36,5	60,3	3,2	98,5	0,8	1,4	23,0
18	376	2854	Ил кокколито-фораминиферовый, пелит песчаный	7,52	0,90	0,014	54,2	40,6	5,2	98,8	0,9	4,0	80,0

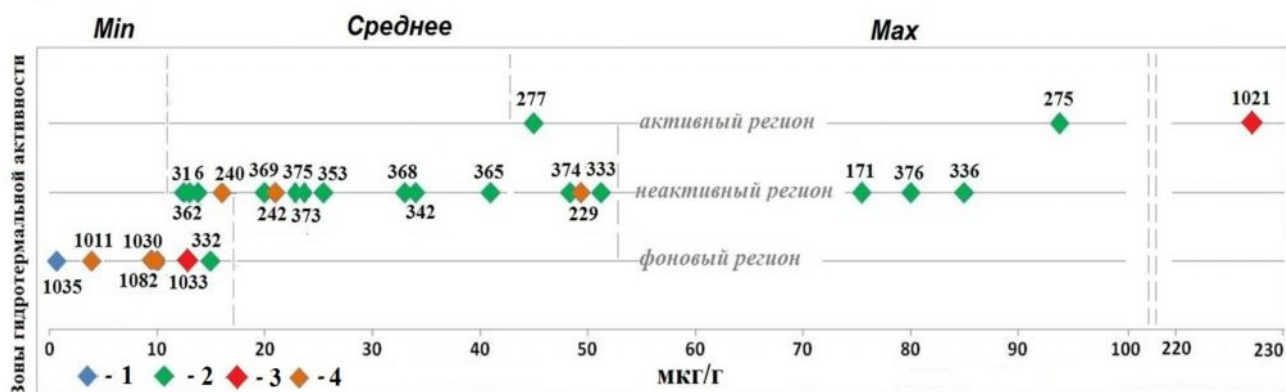


Рис. 2. Суммарное содержание УВ в изученных образцах поверхностных донных отложений в соответствии с уровнем активности изученных гидротермальных областей

1 – пелагические осадки; 2 – гидротермальное поле Семенов; 3 – гидротермальное поле Ашадзе-1; 4 – гидротермальное поле Ашадзе-2.

Так, для поля Семенов согласно этому критерию целая группа станций, удалённых от гидротермального активного участка, попадает в зону повышенных концентраций углеводородов (УВ) - 171, 336, 376, а более близкие к зоне активности станции 277, 31, 6 и 362, напротив, содержат масляной фракции меньше, чем предполагалось изначально. Для выяснения причин этих противоречий и корректировки границ выделенных на диаграмме областей необходимо прежде всего выявить основные группы биомаркеров в составе УВ, характеризующих физико-химическую обстановку осадконакопления, генезис ОВ и указывающих направления его трансформации.

Рассмотрим группу станций с пониженным содержанием углеводородов в поверхностных осадках: 6, 31, 332, 362. Попадание образца 1033 с активного гидротермального поля Ашадзе-1 в эту группу не случайно, поскольку по полученным результатам [Моргунова и др., 2012] там был зафиксирован повышенный уровень зрелости н-алканов (OEP~1), при этом по характеру распределения других молекулярных маркеров, современных следов гидротермальной деятельности обнаружено не было – все характеристики аналогичны карбонатным образцам неактивных областей, из чего можно сделать вывод о слабом влиянии флюида или изменении его гидродинамических свойств. Из четырёх образцов группы, относящихся к полю Семенов, три расположены на значительном удалении от рудного тела и представлены карбонатными породами, а органическое вещество в них имеет высокий уровень зрелости (OОВ~97÷99%, смолы >67%). Проба 362 относится к металлоносным осадкам рудного поля. При почти равном содержании в ней масел и смол (~46÷48%) зрелость ОВ также высока (OОВ=98,2%), что обусловлено, скорее всего, его ускоренным созреванием под влиянием гидротермальных условий среды. Это

подтверждается повышенным $\beta=0,8$, более низким по сравнению с другими станциями $СРІ=1,4$, и распределением геоопанов (рис. 3в), причём осадконакопление происходит в слабо восстановительной обстановке (Пристан/Фитан=0,83). Наличие ярко выраженного максимума в низкомолекулярной (гидробионтной) области для н-алканов ($С_{15-19}/С_{27-31}=1,76$), подкреплено повышенным содержанием стеранов состава $С_{27}R$ (рис. 3а, б) и свидетельствует о поступлении в осадки ОВ эукариот [Костырева, 2005; Volkman, 2006].

В станциях 6 и 31 стераны обнаружены не были, зато максимумы на $С_{16}$ и $С_{21-С_{23}}$ в составе н-алканов поверхностного слоя образца 6 указывают на современную прокариотическую активность [Peters, Walters, Moldowan, 2005].

Во всех пробах, отобранных с гидротермального поля Семенов, достаточно хорошо представлена ароматическая фракция ОВ (Me-Nf/Ar \geq 1,4), при этом в составе ПАУ доминируют фенантрен и его алкил-гомологи, флуорантен и пирен в соотношении Фл/Пир $\sim 1,2\div 2,8$. Неожиданным оказалось обнаружение в составе ПАУ большинства поверхностных отложений поля Семенов ретена и кадалена, традиционно считающихся маркерами наземной растительности [Hautevelle et al., 2006]. Вместе с тем, некоторые количества ретена были также зафиксированы опытным путём в продуктах пиролиза фитопланктона [Romero-Sarmiento et al, 2010]. Наличие в составе ОВ молекулярных маркеров гидробионтов (н- $С_{17-19}$, стеранов $С_{27}$) и его общий высокий уровень зрелости позволяет предположить поставку этих соединений в осадки из различных источников. Нужно отметить, что в осадках станции 362 были выявлены следовые концентрации пирогенных ПАУ (бенз(b,j)флуорантена, бенз(e)пирена – m/z 252, бенз(g,h)перилена – m/z 276), свидетельствующие о процессах термокаталитического созревания ОВ.

Т.о., полученные для первой группы осадков характеристики генезиса и зрелости ОВ подтвердили принадлежность станции 362 к классу гидротермально преобразованных осадков неактивного рудного поля. Станции 31 и 6, напротив, следует отнести к фоновому региону, т.к. признаков влияния гидротермального флюида в них установлено не было.

Следующая группа станций включает в себя образцы, которые по суммарному содержанию УВ можно отнести к «среднему» типу. Они представлены преимущественно металлоносными слабокарбонатными и бескарбонатными осадками (ст. 342, 353, 368, 373, 375; $С_{карб}=0\div 2\%$, $CaCO_3\leq 16,5\%$), а также глиной (ст. 365 $С_{карб}=0\%$).

Сильно карбонатный фораминиферовый песок образца 369 содержит закономерно низкое для этого литологического типа отложений количество масел, поэтому его принадлежность к данной группе определяется преимущественно генезисом УВ.

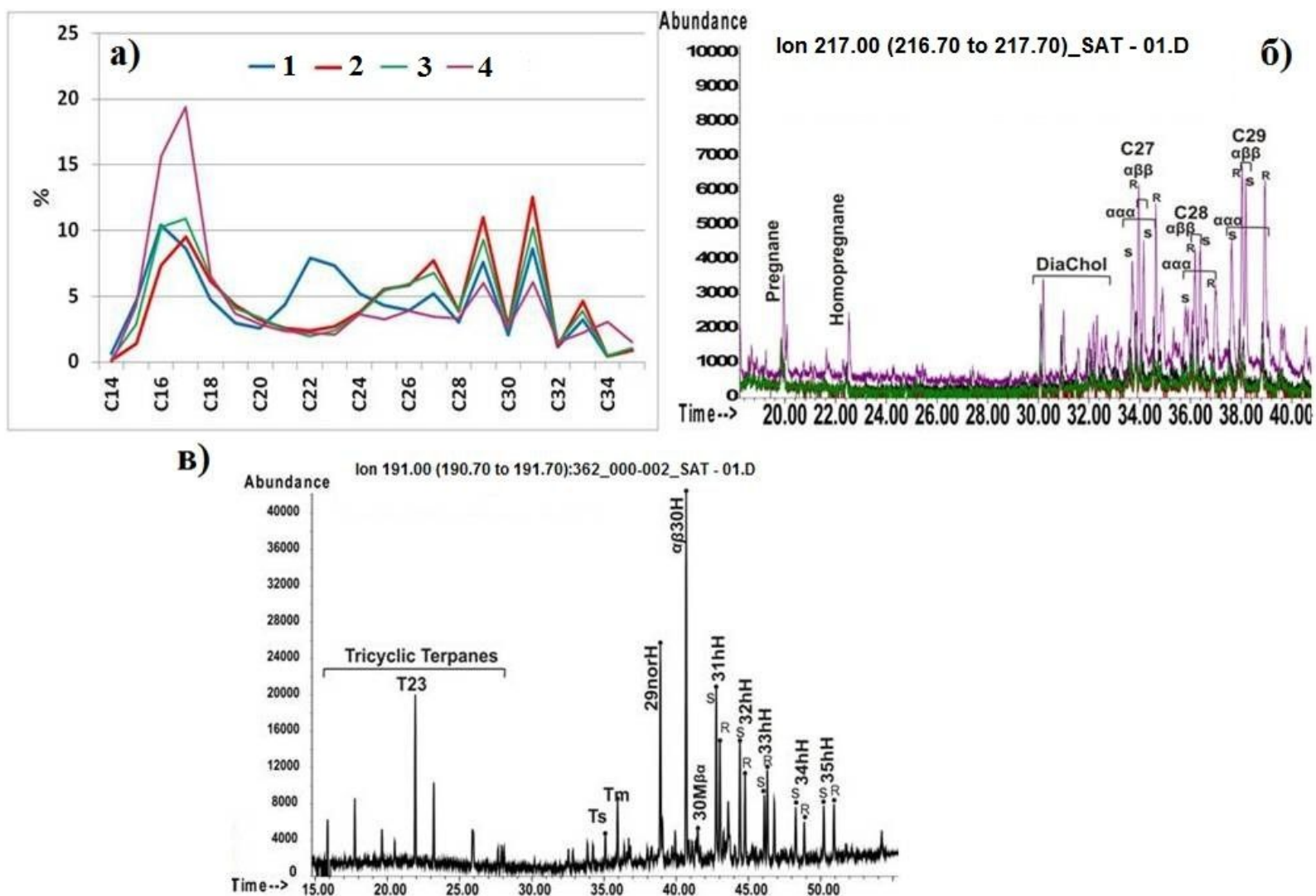


Рис. 3. Распределение основных групп биомаркеров в осадках с минимальным содержанием углеводородов:
 а - н-алканов $m/z - 71$; б - стеранов $m/z - 217$; в - гопанов - $m/z 191$

1-4 - номера станций: 1 – 6, 2 – 31, 3 – 332, 4 – 362.

Содержание $C_{орг}$ варьирует для станций группы в пределах от 0,4 до 0,9%, исключением является только глинистый образец 365 ($C_{орг}=0,05\%$, табл. 1), в составе ОВ которого доминируют растворимые компоненты повышенной степени преобразования ($ООВ=88,9\%$, $A_{хл} = 0,004\%$; $\beta = 4,3\%$). Наблюдаемая специфика состава ОВ может быть обусловлена избирательной сорбцией полярных компонентов глинистыми минералами. Расхождения в содержаниях масляной и смолисто-асфальтеновой фракций в осадках неактивной гидротермальной зоны становятся менее заметными по сравнению с фоновыми образцами за счёт увеличения количества масел до $35\div 53\%$ и снижению смол до $43\div 62\%$. При этом различия в распределении биомаркеров внутри группы по сравнению с фоновыми образцами не так существенны.

Для всех осадков характерны слабо восстановительные условия среды ($Pr/Фит\leq 0,9$), а в составе *n*-алканов доминируют низкомолекулярные гомологи высокого уровня зрелости ($C_{15-19}/C_{27-31}\geq 1,6$ $OEP_{17\div 19} \sim 1,1\div 1,3$, рис. 4а). Высокомолекулярные *n*-алканы C_{27-31} менее преобразованы ($OEP_{27-31} \sim 1,2\div 2,4$), при этом в осадках станций 342 и 368 наблюдаются относительно высокие содержания гомолога *n*- C_{35} , что, по-видимому, указывает на процессы термокаталитической конденсации. Не смотря на относительно высокий уровень зрелости ОВ для некоторых станций ($CPI \sim 1,0$ ст. 373, 365) во всех пробах были выявлены признаки современных биологических процессов в виде размытого максимума в области *n*- C_{24-26} , появление которого связывают, как правило, с цианобактериальной активностью [Pearson, Farrimond, Pearson, 2007]. Наиболее ярко это выражено в поверхностных отложениях станций 373 и 342, где в том числе преобладают менее зрелые $C_{27\alpha\alpha\alpha}$ -гомологи стеранов ($C_{27}/C_{29} \alpha\alpha\alpha R=2,54$, $C_{27\alpha\alpha\alpha}(S/S+R)=0,38$), а в составе гопанов одновременно с геогопанами и трицикланами присутствуют диагенетически неустойчивые трисноргопаны Te , $T\beta$ и гомологи моретана (рис. 4б и в соответственно). Серьёзных различий в составе ПАУ осадков второй группы обнаружено не было, по характеру их распределения во всех пробах выявлен примерно одинаковый невысокий уровень зрелости ($MPI1 \sim 0,3$), а величина соотношения $Фен/(\Sigma Met-Фен) \sim 2$ свойственна отложениям пелагических зон океана, обогащённых гидробионтным ОВ [Boni et al., 1994]. В составе ПАУ пробы 373 ярко выражена пирогенная составляющая ($Флу/(Флу+Пир)=2,8$), свидетельствующая о термокаталитических процессах созревания ОВ.

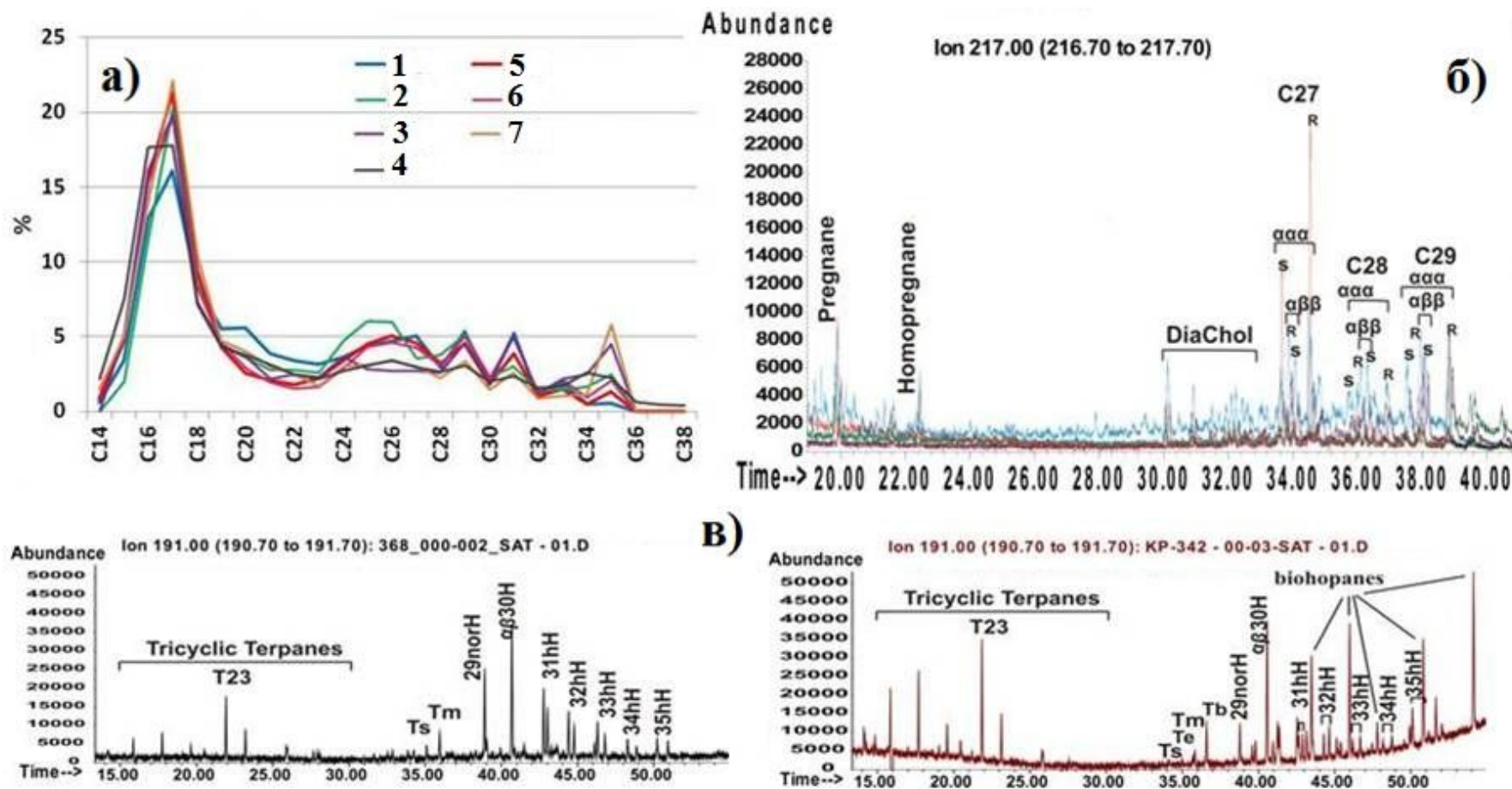


Рис. 4. Распределение основных групп биомаркеров в осадках со средним содержанием углеводов:
 а - н-алканов m/z - 71; б - стеранов m/z - 217; в - гопанов - m/z 191

1-7 - номера станций: 1 – 369, 2 – 373, 3 – 368, 4 – 365, 5 – 375, 6 – 353, 7 – 342.

Подводя итог, можно сделать вывод о том, что рассмотренная группа осадков неактивного гидротермального участка поля Семенов представлена вполне однородным по своему генезису и уровню зрелости веществом, что подтверждает справедливость предварительного объединения, а несущественные различия касаются лишь локальных особенностей развития гидротермального региона.

Третья группа включает образцы неактивных гидротермальных регионов, содержание углеводородов в которых превышает средние величины (ст. 333, 374), а также станция 277 активного гидротермального участка с пониженной концентрацией УВ. В отличие от двух предыдущих групп соотношение масел и смол в этих трёх образцах чётко склоняется в сторону масел (до 60,5%, табл. 1), что свидетельствует о более глубокой стадии преобразования ОВ, имеющего, скорее всего, биогенное происхождение. Образцы сильно различаются по содержанию $C_{\text{карб}}$, при этом содержания $C_{\text{орг}}$ в них почти одинаково и в целом не превышает 0,4%. Как и для группы проб с неактивного поля, окислительно-восстановительные условия данной переходной группы можно охарактеризовать, как восстановительные, а для станции 333 соотношение Пр/Фит даже достигает относительного локального минимума 0,34. Показатели зрелости ОВ двух образцов неактивного участка свидетельствуют о сопоставимом с предыдущей группой уровне его преобразования ($\beta=1,2\div 1,5$, $\text{CPI}=1,2\div 1,4$). Необычными свойствами обладает ОВ станции активной гидротермальной области (ст. 277): не смотря на то, что в целом оно более зрелое ($\beta=2,5$), в составе n-алканов доминируют чётные гомологи в области $C_{16}\div C_{26}$ ($\text{OEP}_{17-19}=0,18$), что позволяет говорить о поступлении в осадок свежего вещества гидробионтов и бактерий, населяющих гидротермаль [Elias, Simoneit, Cardoso, 1997]. Особенности генезиса ОВ проб 333 и 374 также находят отражение в картине распределения n-алканов, поскольку при наличии максимумов в гидробионтной области ($C_{15-19}/C_{27-29}\geq 2,3$) в них были зафиксированы максимумы на n- C_{25} , свидетельствующие о присутствии цианобактерий (рис. 5а) [Pearson, Farrimond, Juggins, 2007]. Принадлежность всех станций к «переходной» группе подтверждается также наличием отчётливого пика C_{35} n-алкана, что указывает, скорее всего, на интенсификацию процессов термokatалитической конденсации ОВ.

Распределение стерановых углеводородов не сильно варьирует в пробах и свидетельствует о достаточно высоком уровне зрелости эукариотического ОВ (рис. 5б), вклад которого в осадки рассматриваемых станций заметно превышает величины для фоновых и неактивных областей ($\Sigma m/z 217\geq 170$ нг/г по сравнению с неактивными ≤ 128 нг/г; $C_{27aaa}(S/S+R)\sim 0,5$).

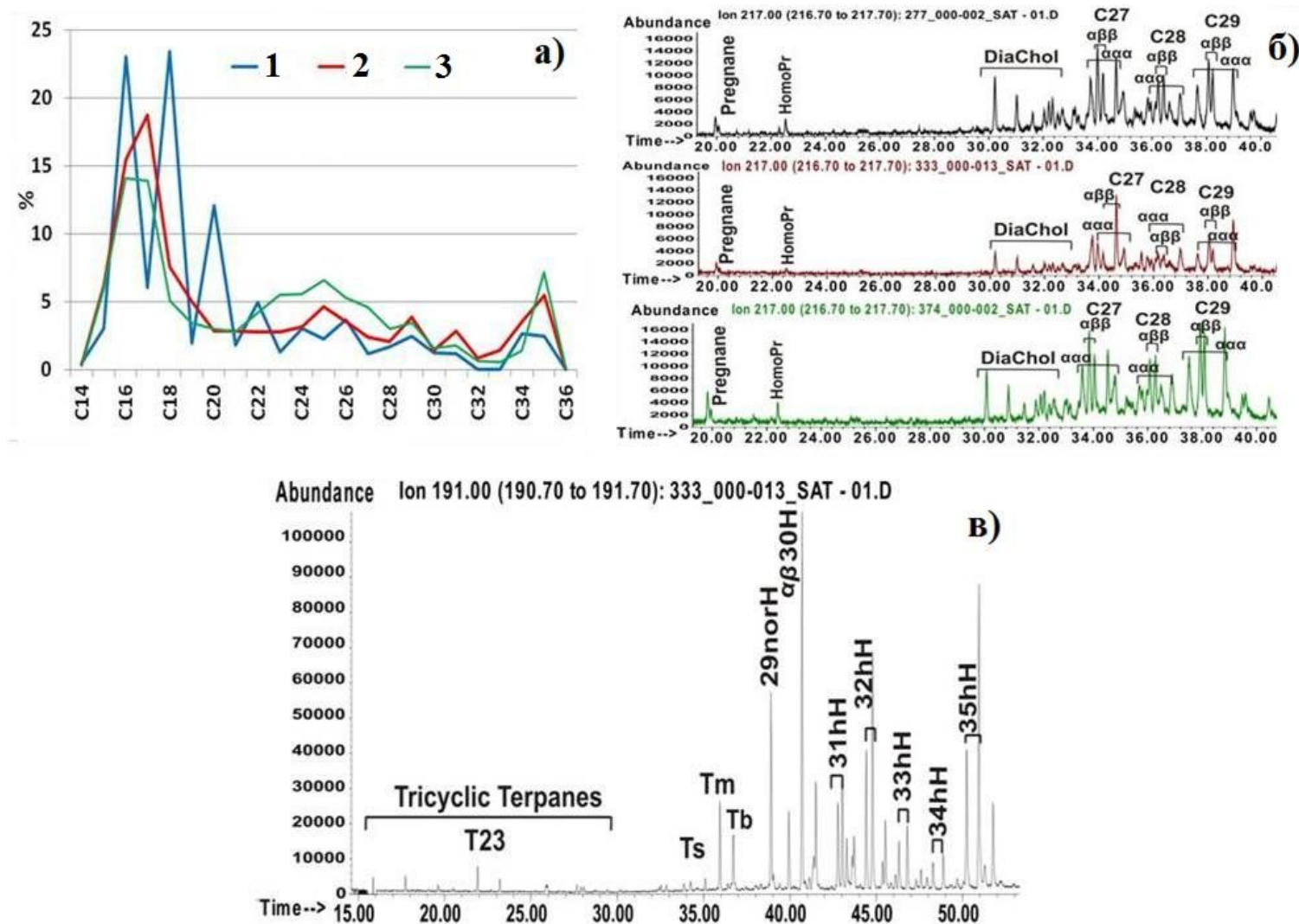


Рис. 5. Распределение основных групп биомаркеров в осадках с повышенным содержанием углеводородов:
 а - н-алканов, m/z 71; б – стеранов, m/z 217; в – гопанов, m/z 191

1-3 - номера станций: 1 – 277, 2 – 374, 3 – 333.

В составе гопановых углеводородов рассматриваемых проб зафиксированы пониженные содержания трицикланов ($C_{23}Tricycl/C_{30}Hop \leq 0,25$), являющихся диагенетически более устойчивыми к биодegradации, а для станции 333 характерно специфическое распределение гомогпанов, представленных преимущественно менее стойкими R-изомерами, что подтверждает низкий уровень трансформации бактериального ОВ (рис. 5в). Также для этой станции было установлено соотношение $C_{35}/C_{34} S=4,7$, что указывает на аноксию в процессе осадконакопления и согласуется с установленными ранее резко восстановительными условиями среды для этой пробы [Peters, Walters, Moldowan, 2005]. Подводя промежуточный итог можно сказать, что повышенные концентрации масел в осадочных отложениях рассматриваемой переходной группы обусловлены, прежде всего, поступлением в осадок свежего биологического материала, за счёт которого частично снижается общий уровень зрелости ОВ. Для того чтобы выяснить связаны ли эти отличия с гидротермальной активностью региона, рассмотрим последнюю группу станций.

Образцы, содержащие наибольшее количество углеводородов (≥ 75 мкг/г) представлены, как высоко карбонатными кокколито-фораминиферовыми илами неактивного региона ($C_{карб} \geq 7,52\%$, ст. 336, 376), так и бескарбонатным рудоносным осадком ($C_{карб} = 0,11$, ст. 275) отобранном непосредственно из активной зоны гидротермального поля Семенов. При этом станция 171 не принадлежит рассматриваемому рудному узлу, а располагается к югу от него в зоне гидрофизической аномалии, указывающей на наличие гидротермального плюма [отчёт ПМГРЭ, 2009]. В групповом составе ОВ всех образцов, как и для предыдущей группы, наблюдается повышенное содержание масел, в составе которых доминируют н-алканы, достигая предельных для района исследований величин $\Sigma m/z71 = 2008 \div 8127$ нг/г осадка. При этом уровень зрелости УВ, превышая в целом установленные для фонового и неактивного региона значения, достигает своего максимума в пробе 275 ($\beta = 5,5$), что при достаточно низкой величине ООВ=91% может быть следствием влияния литологических особенностей рудоносного осадка на избирательную сорбцию ОВ, как уже было показано ранее для глинистого образца 365.

По составу н-алканов ОВ последней группы демонстрирует гораздо большую согласованность, чем предыдущие (рис. 6а). Ярко выраженные максимумы в низкомолекулярной гидробионтной области, представленные нечётными гомологами, свидетельствуют о высоком уровне зрелости вещества ($OEP_{17-19} \sim 1,2$).

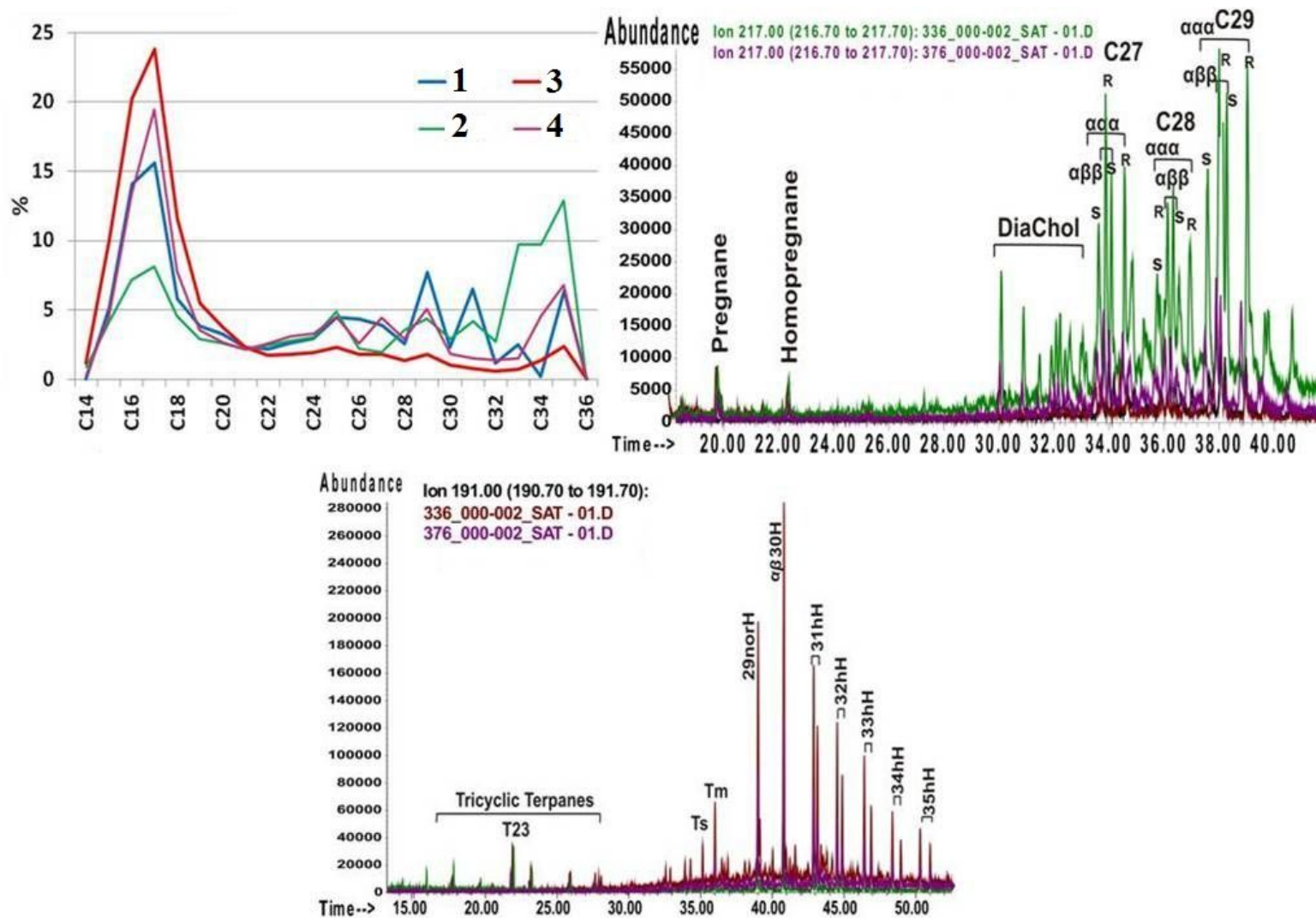


Рис. 6. Распределение основных групп биомаркеров в осадках с наибольшим содержанием углеводов:
 а - н-алканов m/z – 71; б - стеранов m/z – 217; в - гопанов - m/z 191

1-4 - номера станций: 1 – 171, 2 – 336, 3 – 275, 4 – 376.

Во всех пробах выявлено повышенное содержание цианобактериальных маркеров - н-алканов C_{25} , в осадках же гидротермальной пробы 275 их обнаружено не было, а уровень зрелости н-алканов в ней достигает своего максимума, что выражается в выравнивании содержания чётных и нечётных высокомолекулярных гомологов ($OEP_{27-33} \sim 1,2$, $CPI \sim 1,2$). Общей характеристикой группы является ранее описанный максимум в области н- C_{35} , наибольшая интенсивность которого зафиксирована в осадках станции 336, что указывает на термокаталитическое преобразование биогенного материала, которым обогащена проба.

В составе стеранов и гопанов (рис. 6б, в) в образцах преобладают геомономеры, при этом суммарные содержание стеранов значительно превышают фоновые величины, достигая максимума в пробе 336 ($\Sigma m/z 217 = 2510,5$ нг/г осадка). По уровню зрелости цикланов все осадки можно охарактеризовать, как диагенетически зрелые, что подтверждается средними величинами соотношений $C_{27, 29} \alpha\alpha\alpha(S/S+R) \sim 0,5$, $C_{29} \alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha) (S) \sim 0,5$, $Ts/Tm \sim 0,5$ и для гомогопанов $C_{31-33}(S/S+R) = 0,5 \div 0,6$. Такое единообразие генетических характеристик и параметров зрелости позволяет говорить о корректном объединении образцов неактивного и активного гидротермальных, а также аномального регионального участков в одну группу, а также указывает на общность процессов трансформации ОВ. Нужно также отметить, что сюда может быть отнесена и обладающая аналогичными характеристиками проба 374 из переходной группы.

Подводя итог проведённого сравнительного анализа поверхностных осадочных отложений гидротермального рудного поля Семенов можно сделать следующие выводы. Повышенное содержание масел в составе органического вещества проб является объективным показателем современной или реликтовой гидротермальной активности региона. Для изученных образцов была установлена чёткая корреляция между составом, уровнем зрелости ОВ и наличием гидротермальной активности, которая выражается в увеличении содержания конденсированных структур в составе ОВ и росте уровня его преобразования с активизацией гидротермальных процессов. Наличие специфических биогенных углеводородных маркеров, обнаруженных в осадках активных зон, согласуется с фактом существования в исследуемом районе уникальных биологических сообществ, ассоциированных с гидротермальной деятельностью и обуславливающих повышенные содержания ОВ в осадках.

Литература

Богданов Ю.А., Лисицын А.П., Сагалевич А.М., Гурвич Е.Г. Гидротермальный рудогенез океанского дна. - Ин-т океанологии им. П.П. Ширшова РАН. - М.: Наука. - 2006. - 527 с.

Виноградов М.Е., Верещака А.Л. Экосистемы Атлантических гидротерм. - М: Наука. - 2006. - 347 с.

Костырева Е.А. Геохимия и генезис палеозойских нефтей юго-востока Западной Сибири / Науч. ред. академик Конторович А.Э. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео». - 2005. – 183 с.

Лисицын А.П., Богданов Ю.А., Гордеев В.В. Гидротермальные системы и осадочные формации срединно-океанических хребтов Атлантики. – М.: Наука. - 1993. – 256 с.

Моргунова И.П., Иванов В.Н., Литвиненко И.В., Петрова В.И., Степанова Т.В., Черкашев Г.А. Геохимия органического вещества донных отложений гидротермального поля Ашадзе (13°с.ш., САХ) // Океанология. - 2012. - Т. 52. - № 3. - С. 372-380.

Петрова В.И., Батова Г.И., Куриева А.В., Литвиненко И.В., Коновалов Д.А. Органическое вещество донных осадков Обской губы: распределение, природа, источники // Геохимия. - 2010. - № 2. - С. 1-13.

Русаков В.Ю., Шилов В.В., Рыженко Б.Н., Рощина И.А., Кузьмина Т.Г., Кононкова Н.Н., Добрецова И.Г., Габлина И.Ф. Основные черты структуры гидротермально-осадочного разреза на примере рудного узла «Семенов» (13°30'-13°31' с.ш., САХ) // Материалы XIX Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. - 2011. - Т.2. - С. 186-190.

Beltenev V., Ivanov V., Rozhdestvenskaya I. Stepanova T., Shilov V., Davydov M., Laiba A., Kaylio V., Narkevsky E., Pertsev A., Dobretzova I., Gustaytis A., Popova Ye., Amplieva Ye., Evrard C., Moskalev L. and Gebruk A. New data about hydrothermal fields on the Mid-Atlantic Ridge between 11°–14° N: 32nd cruise of R/V Professor Logatchev // InterRidge News. 2009. V. 18. P. 14–18.

Boni M., Simoneit B.R.T., Früh-Green G.L. Leif R.N. and McKenzie J.A. Organic Matter and carbon isotope composition of carbonate nodules and associated sediments from Middle Valley, Leg 139 // Proceedings of the Ocean Drilling Program. Scientific Results. 1994. V. 139. P. 329-339.

Cherkashov G., Poroshina I., Stepanova T., Ivanov V., Bel'tenev V., Lazareva L., Rozhdestvenskaya I., Samovarov M., Shilov V., Glasby G. P., Fouquet Y., Kuznetsov V. Seafloor Massive Sulfides from the Northern Equatorial Mid-Atlantic Ridge: New Discoveries and Perspectives // Marine Georesources & Geotechnology. 2010. Vol. 28. Iss. 3. P. 222 – 239.

Elias, V.O., Simoneit, B.R.T., Cardoso, J.N. Even n-alkane predominances on the Amazon shelf and a Northeast Pacific hydrothermal system // *Naturwissenschaften*. 1997. V. 84. P. 415-420.

German C., Von Damm K. L. Hydrothermal Processes // *Treatise on Geochemistry*. 2003. V. 6. P. 181–222

Hautvelle Y., Michels R., Malartre F., Trouiller A. Vascular plant biomarkers as proxies for palaeoflora and palaeoclimatic changes at the Dogger/Malm transition of the Paris Basin (France) // *Organic Geochemistry*. 2006. V. 37. P. 610-625.

Konn C., Testemale D., Querellou J., Holm N.G. and Charlou J.L. New insight into the contributions of thermogenic processes and biogenic sources to the generation of organic compounds in hydrothermal fluids // *Geobiology*. 2011. V. 9. P. 79–93.

Pearson E.J., P. Farrimond, S. J. Pearson. Lipid geochemistry of lake sediments from semi-arid Spain: Relationships with source inputs and environmental factors // *Organic Geochemistry*. 2007. V. 38. P. 1169–1195.

Peters K., Walters C.C., Moldowan J. The biomarker guide. Second edition. Cambridge University press. 2005. V. 2. P. 472-1155.

Romero-Sarmiento M.-F., Riboulleau A., Vecoli M., Versteegh G.J.M. Occurrence of retene in upper Silurian–lower Devonian sediments from North Africa: Origin and implications // *Organic Geochemistry*. 2010. V. 41. P. 302–306.

Simoneit B.R.T. A review of current applications of mass spectrometry for biomarker/molecular tracer elucidations // *Mass Spectrometry Reviews*. 2005. V. 24. P. 719– 765.

Volkman J.K. Lipid Markers for Marine Organic Matter // *The handbook of environmental chemistry*. 2006. V.2. Part N. P. 27-70.

Morgunova I.P.¹, Petrova V.I.², Litvinenko I.V.³, Cherkashev G.A.⁴

I.S. Gramberg All-Russia Research Institute for Geology and Mineral Resources of the World Ocean (VNIIOkeangeologiya), St. Petersburg, Russia, ¹inik@list.ru, ²petrovavi@mail.ru, ³ivanlitvinenko@mail.ru, ⁴cherkashov@mail.ru

ORGANIC MATTER IN THE MODERN BOTTOM SEDIMENTS OF THE SEMENOV HYDROTHERMAL FIELD (MID-ATLANTIC RIDGE)

Study of the composition and distribution of the dispersed organic matter in the surface bottom sediments of the Semenov hydrothermal field (13°N, Mid-Atlantic ridge) allowed us to identify the main patterns of modern processes of its transformation. The high content of oils in the group composition of the organic matter was found to be an objective indicator for the modern or relict hydrothermal activity of the region. The distribution of molecular markers (isoprenoids, n-alkanes, cyclanes and polyaromatic hydrocarbons) testify to the main controlling factors affecting the composition and transformation level of the organic matter, such as biological diversity and specific abiotic environmental conditions of the hydrothermal field.

Key words: dispersed organic matter, bottom sediments, hydrocarbons, biomarkers, hydrothermal field, gas chromatography-mass spectrometry, Mid-Atlantic ridge.

References

Beltenev V., Ivanov V., Rozhdestvenskaya I. Stepanova T., Shilov V., Davydov M., Laiba A., Kaylio V., Narkevsky E., Pertsev A., Dobretzova I., Gustaytis A., Popova Ye., Amplieva Ye., Evrard C., Moskalev L. and Gebruk A. New data about hydrothermal fields on the Mid-Atlantic Ridge between 11°–14° N: 32nd cruise of R/V Professor Logatchev. *InterRidge News*, 2009, vol. 18, pp. 14–18.

Bogdanov Yu.A., Lisitsyn A.P., Sagalevich A.M., Gurchik E.G. *Gidrotermal'nyy rudogenez okeanskogo dna* [Hydrothermal ore genesis of the ocean bottom]. Institut okeanologii im. P.P. Shirshova RAN. Moscow: Nauka, 2006, 527 p.

Boni M., Simoneit B.R.T., Früh-Green G.L. Leif R.N. and McKenzie J.A. Organic Matter and carbon isotope composition of carbonate nodules and associated sediments from Middle Valley, Leg 139. *Proceedings of the Ocean Drilling Program. Scientific Results*, 1994, vol. 139, pp. 329–339.

Cherkashov G., Poroshina I., Stepanova T., Ivanov V., Bel'tenev V., Lazareva L., Rozhdestvenskaya I., Samovarov M., Shilov V., Glasby G. P., Fouquet Y., Kuznetsov V. Seafloor Massive Sulfides from the Northern Equatorial Mid-Atlantic Ridge: New Discoveries and Perspectives. *Marine Georesources & Geotechnology*, 2010, vol. 28, iss. 3, pp. 222–239.

Elias, V.O., Simoneit, B.R.T., Cardoso, J.N. Even n-alkane predominances on the Amazon shelf and a Northeast Pacific hydrothermal system. *Naturwissenschaften*, 1997, vol. 84, pp. 415–420.

German C., Von Damm K. L. *Hydrothermal Processes. Treatise on Geochemistry*, 2003, vol. 6, pp. 181–222.

Hautville Y., Michels R., Malartre F., Trouiller A. Vascular plant biomarkers as proxies for palaeoflora and palaeoclimatic changes at the Dogger/Malm transition of the Paris Basin (France). *Organic Geochemistry*, 2006, vol. 37, pp. 610–625.

Konn C., Testemale D., Querellou J., Holm N.G. and Charlou J.L. New insight into the contributions of thermogenic processes and biogenic sources to the generation of organic compounds in hydrothermal fluids. *Geobiology*, 2011, vol. 9, pp. 79–93.

Kostyreva E.A. *Geokhimiya i genesis paleozoyskikh neftey yugo-vostoka Zapadnoy Sibiri* [Geochemistry and genesis of Paleozoic oils of southeastern West Siberia]. Editor: Kontorovich A.E. Novosibirsk: «Geo», branch of SO RAN, 2005, 183 p.

Lisitsyn A.P., Bogdanov Yu.A., Gordeev V.V. *Gidrotermal'nye sistemy i osadochnye formatsii sredinno-okeanicheskikh khrebtov Atlantiki* [Hydrothermal systems and sedimentary formations of the mid-ocean Atlantic ridge]. Moscow: Nauka, 1993, 256 p.

Morgunova I.P., Ivanov V.N., Litvinenko I.V., Petrova V.I., Stepanova T.V., Cherkashev G.A. *Geokhimiya organicheskogo veshchestva donnykh otlozheniy gidrotermal'nogo polya Ashadze (13°s.sh., SAKh)* [Geochemistry of organic matter in bottom sediments of Ashadze hydrothermal field (13°N, Mid-Atlantic ridge)]. *Okeanologiya*, 2012, vol. 52, no. 3, pp. 372-380.

Pearson E.J., P. Farrimond, S. J. Pearson. Lipid geochemistry of lake sediments from semi-arid Spain: Relationships with source inputs and environmental factors. *Organic Geochemistry*, 2007, vol. 38, pp. 1169–1195.

Peters K., Walters C.C., Moldowan J. *The biomarker guide*. Second edition. Cambridge University press, 2005, vol. 2, pp. 472-1155.

Petrova V.I., Batova G.I., Kursheva A.V., Litvinenko I.V., Konovalov D.A. *Organicheskoe veshchestvo donnykh osadkov Obskoy guby: raspredelenie, priroda, istochniki* [The organic matter of bottom sediments of Ob: distribution, nature and sources]. *Geokhimiya*, 2010, no. 2, pp. 1-13.

Romero-Sarmiento M.-F., Riboulleau A., Vecoli M., Versteegh G.J.M. Occurrence of retene in upper Silurian–lower Devonian sediments from North Africa: Origin and implications. *Organic Geochemistry*, 2010, vol. 41, pp. 302–306.

Rusakov V.Yu., Shilov V.V., Ryzhenko B.N., Roshchina I.A., Kuz'mina T.G., Kononkova N.N., Dobretsova I.G., Gablina I.F. *Osnovnye cherty struktury gidrotermal'no-osadochnogo razreza na primere rudnogo uzla «Semenov» (13°30'-13°31' s.sh., SAKh)* [The main features of the structure of hydrothermal-sedimentary section on the example of the Semenov ore node (13°30'-13°31'N, Mid-Atlantic ridge)]. *Proceedings of XIX International Conference (School) in marine geology*, 2011, vol. 2, pp. 186-190.

Simoneit B.R.T. A review of current applications of mass spectrometry for biomarker/molecular tracer elucidations. *Mass Spectrometry Reviews*, 2005, vol. 24, pp. 719–765.

Vinogradov M.E., Vereshchaka A.L. *Ekosistemy Atlanticheskikh gidroterm* [Ecosystems of the Atlantic hydrotherms]. Moscow: Nauka, 2006, 347 p.

Volkman J.K. *Lipid Markers for Marine Organic Matter*. The handbook of environmental chemistry, 2006, vol. 2, part N, pp. 27-70.

© Моргунова И.П., Петрова В.И., Литвиненко И.В., Черкашев Г.А., 2012