

УДК 550.46:543.5:551.35(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

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ТРАНСФОРМАЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ДОННЫХ ОСАДКОВ ГЛУБОКОВОДНЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ (СРЕДИННО-АТЛАНТИЧЕСКИЙ ХРЕБЕТ)

Проведено сравнительное изучение состава и распределения рассеянного органического вещества в поверхностных осадочных отложениях неактивного гидротермального поля Семенов (Срединно-Атлантический хребет), отобранных в ходе рейса научно-исследовательского судна «Профессор Логачёв» в 2009 г. Изучение пролонгированной трансформации органического вещества гидротермальных донных отложений в окислительных условиях среды при повышенных температурах позволило установить, что повышенные содержания углеводов для данного региона обусловлены биосинтезом и дальнейшим термокаталитическим преобразованием биогенного вещества, при этом признаков абиогенных процессов обнаружено не было. Анализ группового состава органического вещества позволил констатировать, что основные процессы трансформации органики происходят на фракционном уровне с уменьшением содержания масел и увеличением более конденсированных смолисто-асфальтовых компонентов.

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

Введение. Глубинные океанические гидротермальные системы являются зонами высвобождения большого количества тепловой энергии, которая поступает к поверхности литосферы с горячими высокоминерализованными флюидами и оказывает существенное влияние на состав и свойства органического вещества (ОВ), захороненного в осадочных отложениях вблизи очагов разгрузки [Банникова, 1990; Богданов и др., 2006; Peng et al., 2011]. Особенностью осадконакопления в данных районах является существенно превышающее региональный фон абиссальных донных отложений содержание углеводов в приуроченных к ним металлоносных осадках [Романкевич, 1977; Петрова и др., 2009]. При этом многие исследователи поднимают вопрос о возможности абиогенного синтеза углеводов из простых неорганических соединений (CO₂, H₂, H₂O, CO и др.) в благоприятных условиях гидротермальных систем: повышенная T°, экстремальные значения pH и Eh и высокие концентрации металлов, катализирующих химические реакции [Руденко,

Кулакова, 1986; Гептнер, Алексеева, Пиковский, 1999; Чернова, Верховская, 2003; Foustoukos, 2004; McCollom, Seewald, 2007].

С другой стороны, высокая биопродуктивность районов активных гидротерм позволяет трактовать рост содержания органической составляющей донных отложений, как результат жизнедеятельности и метаболизма населяющих эту зону биологических сообществ. Рассмотрение данного вопроса важно не только с точки зрения исследования процессов, протекающих в районах гидротермальной активности, но также с точки зрения изучения модели «быстрого катагенеза» биогенного рассеянного органического вещества (РОВ). Ввиду этого, так называемые «подводные лаборатории океана» вызывают особый интерес у мирового научного сообщества, по этой же причине во многих странах активно ведутся исследования по моделированию природных гидротермальных систем, выясняется состав и свойства ОВ этих областей [Charlou, Donval, 2005; Fu et al., 2007; Proskurowski et al., 2008; Shock, Canovas, 2010; Konn et al., 2011].

Механизм абиогенного синтеза ОВ предполагает построение сложных молекул путём последовательного наращивания углеродной цепи по реакции Фишера-Тропша. Синтез осуществляется из простых неорганических соединений при обязательном участии минералов, поверхность которых служит катализатором реакции. В результате лабораторных экспериментов были получены гомологические ряды n-алканов, в которых количественное содержание индивидуальных соединений обратно пропорционально длине их углеводородной цепи [McCollom, Seewald, 2007; Proskurowski et al., 2008]. При этом разнообразие минерального состава естественных гидротермальных сред усложняет задачу исследования и не позволяет полностью трансполлировать полученные результаты на природные объекты. Ряд вопросов остаётся открытым и требует дальнейших исследований.

Рассматривая данную проблему с точки зрения биогенного генезиса нефтидов, мы исходим из положения, что простые неорганические соединения являются субстратом для хемолитоавтотрофных экстремофильных организмов, населяющих гидротермальные регионы, и именно они поставляют основную часть ОВ в металлоносные осадки гидротермальных полей, условия среды которых способствуют дальнейшему его преобразованию до более устойчивых структур, характерных для геологически зрелого РОВ [Gold, 1992; Симонейт, 1995; Tunnicliffe, Juniper, Sibuet, 2003; Williford, et. al., 2011]. Помимо биологического фактора, здесь также, как и в абиогенном подходе, играют немаловажную роль каталитический характер высокоминерализованной среды и наличие экстремальных

абиотических факторов (T° , P , pH и Eh), которые способствуют процессам окисления и конденсации [Brault, Simoneit, 1989; Банникова, 1990].

В данной работе представлены новые результаты эксперимента по изучению пролонгированной трансформации ОВ гидротермальных донных отложений в окислительных условиях среды при повышенных температурах [Петрова и др., 2009]. Предпосылкой для эксперимента послужило обнаружение в пробах активного гидротермального поля Ашадзе-1 повышенного содержания полиароматических углеводородов (ПАУ), наличие которых зачастую связывают с процессами абиогенного синтеза [Гептнер и др., 1999; Пиковский, 2004]. Анализ молекулярного состава РОВ позволил предположить, что его специфика обусловлена в основном окислительной трансформацией и ароматизацией исходных биогенных молекул с образованием геологически зрелых, высококонденсированных структур [Simoneit, 2002].

Материалы и методы. С целью изучения влияния различных факторов среды на процессы трансформации РОВ были отобраны образцы поверхностных донных осадков на гидротермальном поле Семенов (32 рейс научно-исследовательского судна «Профессор Логачёв», 2009 г.), каждый из которых был разделен на две части (рис. 1, табл. 1). Одна часть осадков сразу после отбора замораживалась и сохранялась до момента камеральных исследований в стерильной таре при температуре -18°C , другая высушивалась в кислородных условиях при $T \sim 30\div 35^{\circ}\text{C}$. Естественно предположить, что подвергнутое низкотемпературному стрессу нативное ОВ сохраняет свои характеристики *in situ*, в то время как во втором случае продолжаются процессы его трансформации.

Стандартная аналитическая процедура включала определение элементного состава отложений (Сорг, Скарб), группового и молекулярного состава растворимых компонентов РОВ методами препаративной жидкостной хроматографии и газовой хроматографии-масс спектрометрии с применением системы Agilent Technologies GC System 6850/5973 [Петрова и др., 2010].

Обсуждение результатов. Изученные образцы, представленные металлоносными и рудоносными осадками, были отобраны непосредственно в зонах влияния гидротермального флюида. По своим геохимическим характеристикам эти отложения сильно отличаются от исследованных ранее карбонатных пелагических осадков района, что обусловлено, по видимому, вкладом автохтонных, преимущественно бактериальных источников ОВ и процессами его дальнейшего преобразования под влиянием специфических физико-химических условий среды рудного поля [Моргунова, 2011].

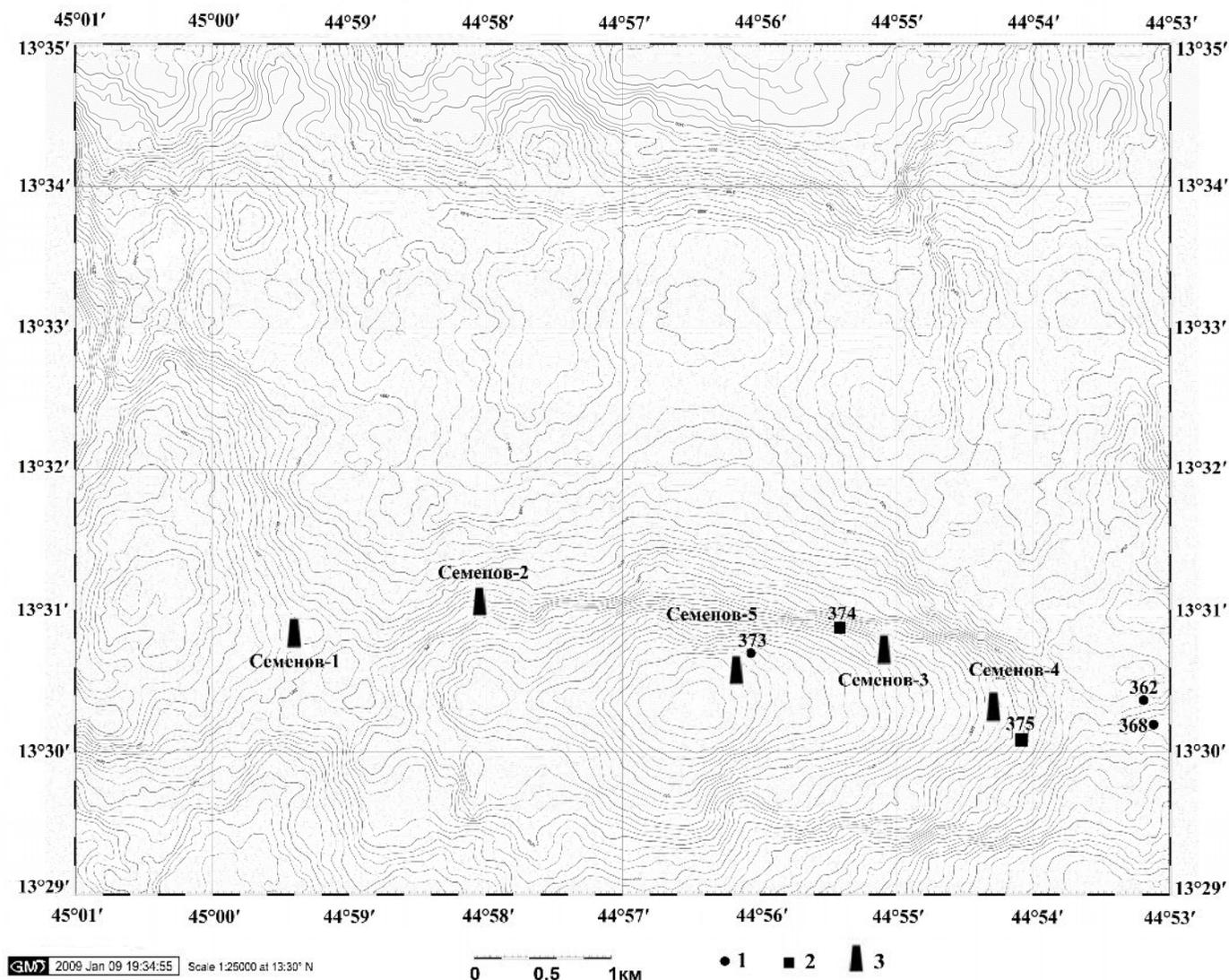


Рис. 1. Схема расположения станций проотбора [Beltenev V., 2009]

1 – телеграфер; 2 – драга; 3 – гидротермальные рудопоявления.

Таблица 1

Основные литологические и геохимические характеристики донных отложений

№ п/п	№ станции	Глубина моря, м	Литологическое описание	Содержание в осадке, %			Состав Ахл, %			ООВ %	Me-Nf/Ar	УВ мкг/г
				Скарб	Сорг	Ахл	масла	смолы	асф-ны			
Гидротермальное поле Семенов												
1	362	2857	Бескарбонатный металлоносный осадок,	1,22	0,48	0,007	46,48	47,89	5,63	98,2	3,43	33,0
2	362-1		пелит, включения фораменифер	1,03	0,52	0,006	25,00	73,08	1,92	98,7	1,50	13,0
3	368	2929	Бескарбонатный металлоносный осадок	1,98	0,53	0,006	50,77	46,15	3,08	98,9	2,23	33,0
4	368-1		пелит, биотурбационные пятна	2,57	0,60	0,009	32,08	60,38	7,54	98,7	3,25	28,3
5	373	2242	Бескарбонатный металлоносный	0,13	0,36	0,005	42,59	51,85	5,56	98,6	1,42	23,0
6	373-1		осадок, пелит	0,28	0,39	0,006	42,86	55,56	1,58	98,3	1,00	27,0
7	374	2525	Рудоносный осадок, включения руд,	1,19	0,38	0,008	60,49	38,27	1,24	98,2	2,77	49,0
8	374-1		базальтов	0,92	0,51	0,006	38,30	61,70	0,00	99,1	1,11	22,5
9	375	2745	Металлоносный осадок, рудный	0,99	0,35	0,005	36,50	60,30	3,20	98,5	1,44	23,0
10	375-1		материал, оксигидроокислы железа	1,43	0,35	0,009	42,10	56,80	1,10	97,5	5,83	50,0
Гидротермальное поле Ашадзе-1*												
11	1021	4120	Рудное поле, чёрный ил	0,41	0,59	0,044	54,9	43,9	1,2	92,7	10,5	234,4
12	1021-1			0,40	0,63	0,040	38,3	59,9	1,8	92,8	6,4	211,6
Пелагические донные отложения Атлантического Океана**												
13	1035	4080	Ил алевро-пелитовый	7,06	0,76	0,004	2,4	82,9	14,7	99,4	2,5	0,62

* Поверхностные осадки активного гидротермального поля Ашадзе-1 (12°58' 335" с.ш., 44° 51' 761" в.д.) [Петрова и др., 2009].

** Поверхностные осадки пелагической области Атлантического Океана (12°59' 885" с.ш., 44° 52' 044" в.д.) [Моргунова и др., 2012].

Так, содержание Сорг ($\geq 0,35\%$) и углеводов (до 50 мкг/г) в изученных осадках поля Семенов существенно превышают значения характерные для пелагических разностей Атлантического океана ($< 0,25\%$ и ≤ 10 мкг/г соответственно) [Романкевич, 1977; Моргунова и др., 2012].

Сопоставление органо-геохимических параметров осадков, отобранных с неактивных участков гидротермального поля Семенов и отложений активного поля Ашадзе, характеризующихся ещё более высоким содержанием углеводов (до 55% в Ахл и > 200 мкг/г осадка) [Петрова и др., 2009], позволяет говорить об однонаправленности процессов трансформации РОВ. Вместе с тем, необходимо отметить, что даже на уровне группового состава наблюдаются отличия РОВ осадков активной и неактивной гидротермальных зон. Так, в осадках последней содержание растворимых компонентов ниже практически на порядок (0,04% и 0,009% Ахл в осадке соответственно). Существенно выше содержание ООВ (до 99%), что является косвенным свидетельством более глубокой трансформации РОВ. Особенно ярко выражены различия в содержании и составе углеводов (см. табл. 1).

Перед тем, как перейти к рассмотрению привычных характеристических групп молекулярных маркеров, хотелось бы остановиться на распределении специфических структур, обнаруженных в поверхностных осадках гидротермального поля Семенов, наличие которых позволяет лучше разобраться в источниках и процессах преобразования ОВ изучаемого региона. Так, обнаружение в осадках станции 368 группы соединений с масс-хроматографическими максимумами m/z 368, 382, идентифицируемых, как холеста-3,5-диены позволяют нам предположить наличие биогенных источников осадочного материала и резко восстановительных условий среды, способствующих сохранению ими термодинамической стабильности в течение долгого времени [Schupfer, Gulacar, 2000]. Как видно из рис. 2а, чувствительность этих соединений к Red-Ох потенциалу среды крайне велика, поскольку при помещении осадков в окислительные условия их количество резко снижается.

В составе ароматической фракции станции 375 также была обнаружена группа соединений, с характеристическими молекулярными массами 109, 169, 207 и 227 (рис. 2б). Природа этих соединений требует дальнейшего изучения, предположительно они имеют биогенное происхождение и относятся к группе ароматических цикланов. Характерной чертой можно считать их полное исчезновение в экспериментальных пробах, что, скорее всего, связано с легко окисляемой неопредельной молекулярной структурой этих веществ.

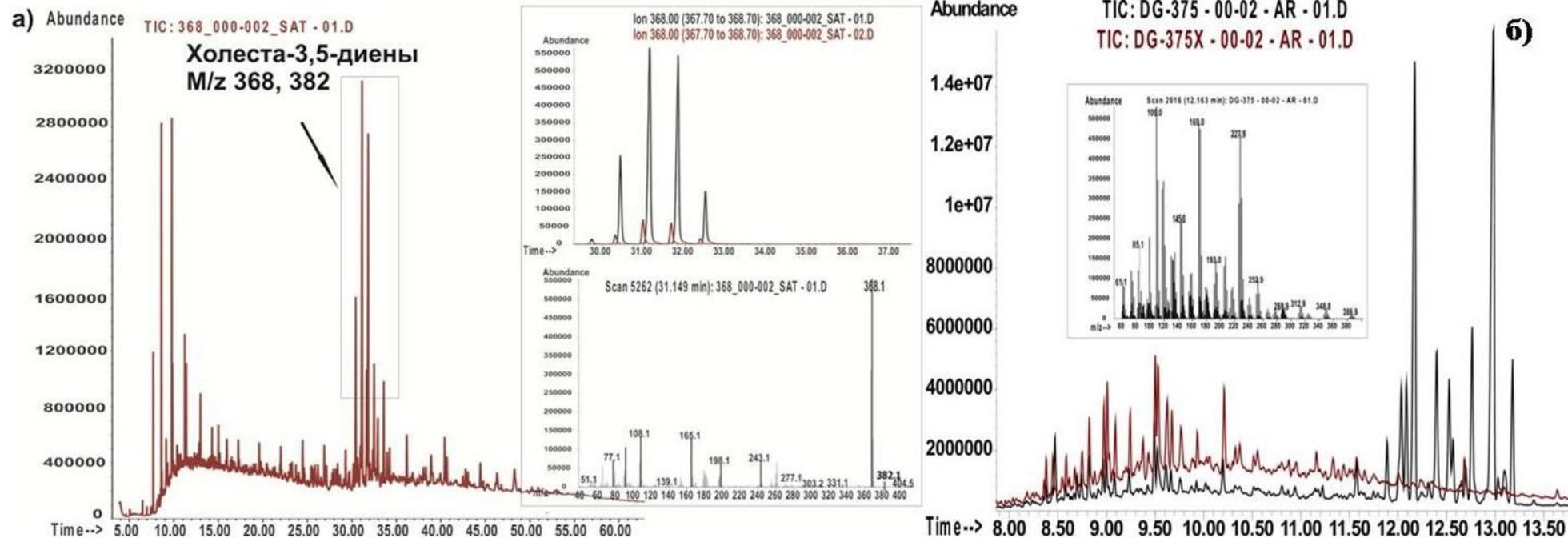


Рис. 2. Хроматограммы специфических биомаркеров в поверхностных донных отложениях станции 368 (а) и 375 (б) гидротермального поля Семенов

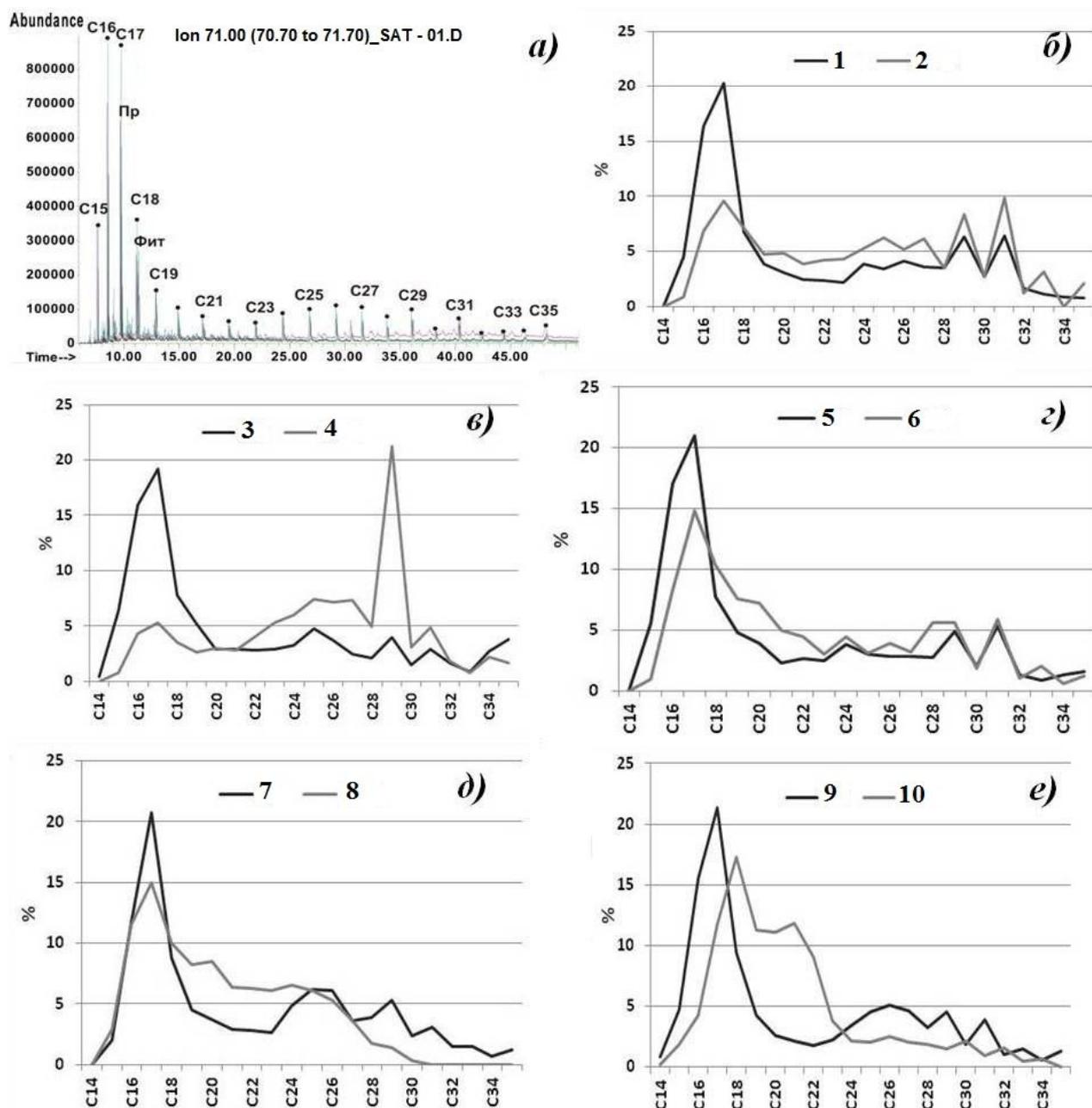
Переходя к сравнительной характеристике замороженных и экспериментальных образцов, следует отметить, что основной тренд трансформации в них ОВ свидетельствует о доминировании процессов окислительной дегградации с образованием высоко конденсированных структур. Однако, по-видимому, в зависимости от исходного состава ОВ и минеральной матрицы, конечный результат может существенно различаться. На это указывает разнонаправленность в изменении композиционного состава Ахл и углеводов. В части образцов наблюдается существенное снижение содержания углеводов (почти в 2 раза), при этом содержание растворимых компонентов в составе ОВ практически не изменяется ($A_{хл}=0,005 \div 0,009$), зато существенно возрастает доля ароматических компонентов, т.е. происходит постепенная конденсация исходного ОВ. На двух станциях (373 и 375) количество углеводов увеличивается, причём на ст. 375 более чем в два раза, что обусловлено, по-видимому, биодегградацией и окислением исходных биоорганических структур, что подтверждается снижением содержания нерастворимых компонентов (остаточное ОВ от 98,5 до 97,5%) и ароматичности ($Me-Nf/Ag$ от 1,4 до 5,8) в ОВ пробы.

Групповой состав ОВ экспериментальных образцов также серьёзно отличается от замороженных. В них происходит композиционное изменение РОВ, которое выражается в снижении содержания масляной фракции и увеличении смолисто-асфальтеновой компоненты в большинстве проб, при этом наблюдается соответственный рост Сорг в осадке. Это можно объяснить трансформацией вещества в окислительных условиях среды, которая приводит к обогащению ОВ высокомолекулярными структурами, что зачастую принимается исследователями за процессы абиогенного синтеза [Пиковский, 1993].

Исходя из различий в групповых перестройках ОВ для всех пяти образцов, был сделан вывод о наличии индивидуальных факторов, влияющих на его трансформацию, и была предпринята попытка их изучения путём детального анализа различных групп молекулярных маркеров, таких как n-алканы, изопреноиды, циклогексаны, алкил-бензолы, гопаны, стераны и ПАУ.

Характерной чертой распределения n-алканов (m/z 71, рис. 3а) во всех экспериментальных пробах является снижение их общего содержания по отношению к замороженным образцам, при этом в осадках станций 362 и 374 наблюдается снижение низкомолекулярных соединений $C_{15} \div C_{19}$ и рост гомологов в области $C_{29} \div C_{31}$, с интенсивным максимумом C_{29} в образце 374-1, что обусловлено, скорее всего, термokatалитическими процессами конденсации ОВ, а в осадках 373, 368 и 375 станций, напротив, возрастают

низкомолекулярные структуры с длиной цепи $C_{19} \div C_{23}$, что свидетельствует о продолжении в них биосинтетических процессов (рис. 3).



Распределение n-алканов в замороженных и экспериментальных пробах донных осадков:

(а) - хроматографическое; (б)-(е) - диаграммы процентного содержания

1-10 номера станций: 1 – 362; 2 – 362-1; 3 – 374; 4 – 374-1; 5 – 368; 6 – 368-1; 7 – 373; 8 – 373-1; 9 – 375; 10 – 375-1.

Параметры зрелости, вычисленные по распределению изопреноидов и n-алканов, также сильно меняются для обычных и сухих образцов. Исходя из параметрических диаграмм, предложенных на рис. 4, можно выделить основные тенденции трансформации ОВ. Снижение индекса C_{15-19}/C_{29-31} в осадках станции 374 подтверждает предположение о

процессе конденсации ОБ в окислительных условиях среды, а в осадках 373 и 375 станций установленное наличие свежего биосинтезированного вещества согласуется с увеличением доли низкомолекулярных гомологов $n\text{-C}_{15-19}/\text{C}_{29-31}$ с 2,3 до 5,6 при общем снижении значений индексов OEP_{27-31} до величин, близких к 1.

Более детально картину преобразования ОБ можно проследить благодаря перестройкам таких биологических маркеров, как гопаны (m/z 191) и стераны (m/z 217), являющихся производными структур, унаследованных органическим веществом осадочных отложений от прокариотических и эукариотических организмов соответственно [Peters, Walters, Moldowan, 2005]. Закономерное снижение их содержания в большинстве не замороженных проб (рис. 5) объясняется молекулярной перестройкой вещества в окислительной среде с образованием высоко конденсированных молекул и согласуется с одновременным увеличением смолисто-асфальтеновой фракции битумоида. В составе гопановых углеводородов наиболее наглядно прослеживается снижение гомологов C_{35} по отношению к C_{34} (S+R), высокие концентрации которых, как правило, указывают на аноксию в процессе осадконакопления [Peters, Walters, Moldowan, 2005].

В распределении стеранов наиболее существенным признаком является снижение их общего суммарного содержания в четырёх пробах из пяти в результате окисления. Причём для станции 368 можно наглядно проследить процесс ароматизации по схеме, предложенной Симоне [Rushdi, Simoneit, 1999, Simoneit, 2005] и уже подтверждённой нами ранее в аналогичном эксперименте с осадками поля Ашадзе-1 [Петрова и др., 2009]. Согласно этой схеме уменьшение содержания стеранов в составе метан-нафтеновой фракции ОБ станции 368 в окислительных условиях среды приводит к закономерному росту ароматической фракции в основном за счёт фенантрена и его метил-гомологов. Отсутствие подобной корреляции для других проб можно объяснить условиями среды, не способствующими течению реакции, поскольку как в предыдущем опыте, так и в настоящем данный процесс наблюдался только в образцах обогащённых серой, т.е. восстановленных.

Исключением из общего ряда является станция 375, в экспериментальных пробах которой наблюдались одновременно процессы деструкции и новообразования ОБ. Уровень преобразованности исходного вещества обусловлен как ускоренным созреванием, так и процессами активной биотрансформации, что подтверждается увеличением содержания стеранов и метил-фенантронов, при общем снижении суммы ПАУ.

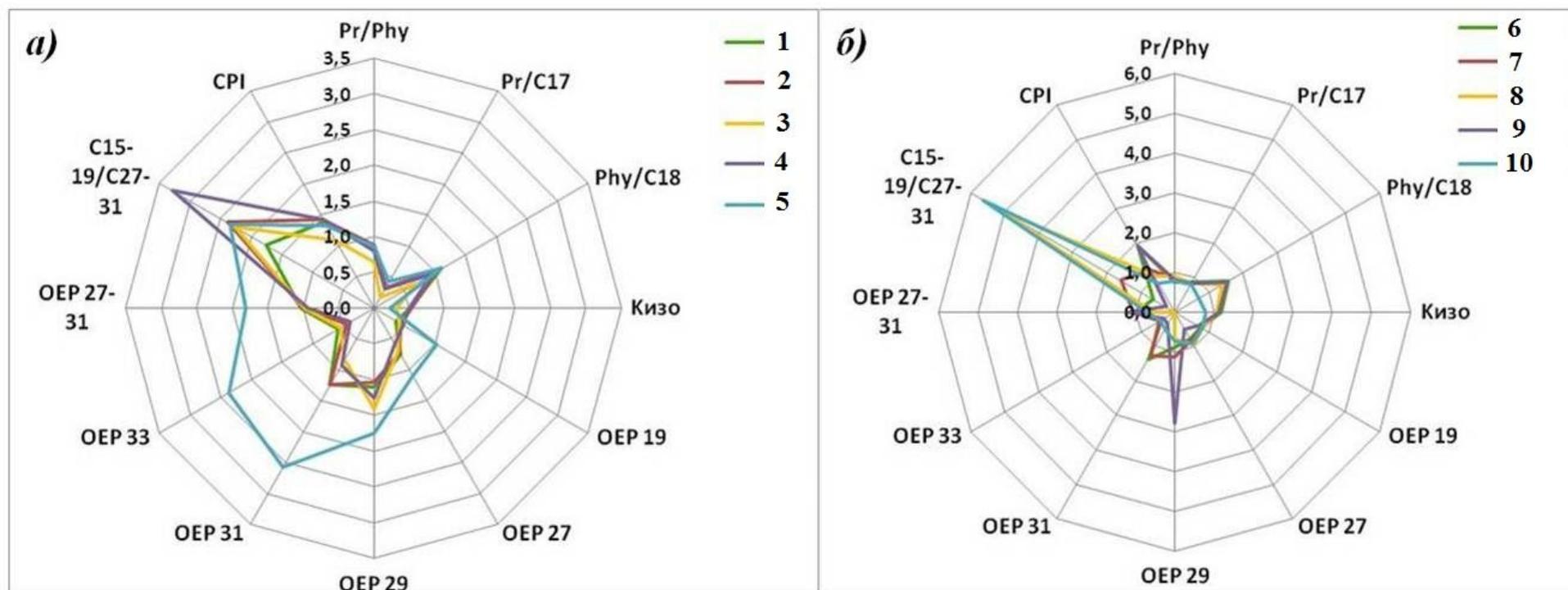


Рис. 4. Звездные диаграммы распределения основных геохимических параметров генезиса и зрелости органического вещества для метано-нафтовой фракции в замороженных (а) и экспериментальных (б) образцах 1-10 - номеров станций: 1 – 362; 2 – 368; 3 – 373; 4 – 374; 5 – 375; 6 – 362-1; 7 – 368-1; 8 – 373-1; 9 – 374-1; 10 – 375-1.

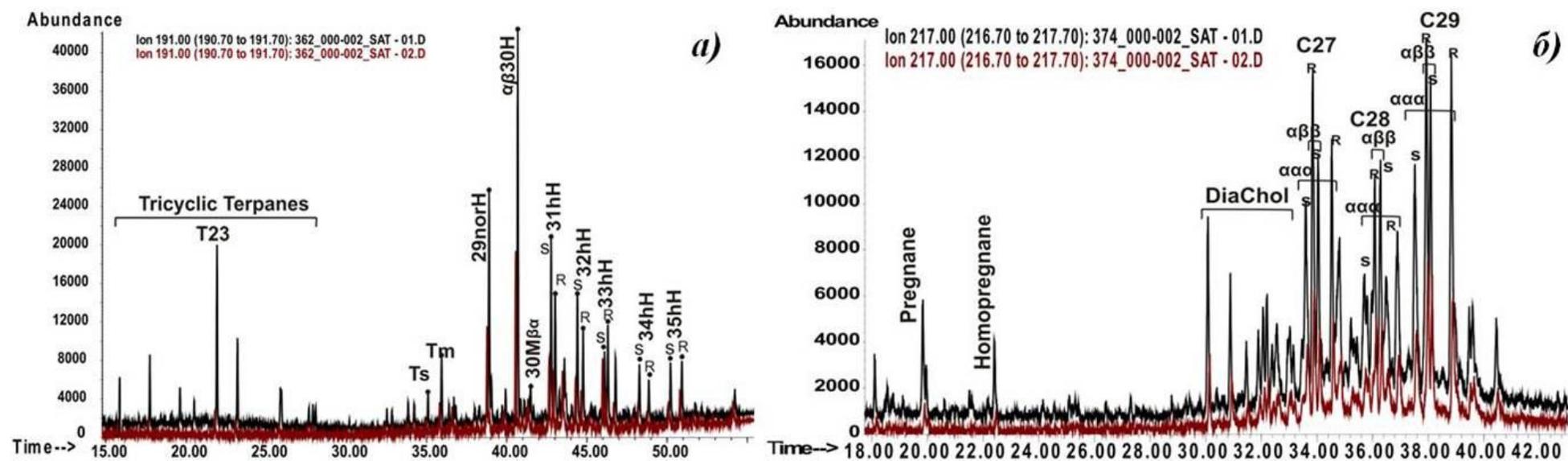


Рис. 5. Сравнительные масс-хроматограммы стеранов (m/z 217) (а) и гопанов (m/z 191) (б) в стандартных и экспериментальных пробах осадков поля Семенов

Нарушается и общая закономерность для соотношения пирогенных компонент (Флу/Пир $>1,5$), снижение которого, как правило, указывает на существенную роль температурного фактора в преобразовании вещества, при этом индекс зрелости MPI1 как и в других пробах возрастает. Всё это позволяет сделать вывод о том, что биосинтетические и окислительные процессы могут идти параллельно и влиять на изменение состава и свойства органического вещества (рис. ба, б).

Таким образом, проведенный эксперимент позволил нам выявить общие тренды в процессах трансформации органического вещества поверхностных отложений гидротермального поля Семенов и определить ряд закономерностей, в соответствии с которыми может протекать преобразование ОВ, контролируемое, прежде всего, биологическими факторами и условиями окружающей среды. Результаты эксперимента по ускоренному созреванию органического вещества поверхностных донных отложений гидротермального поля Семенов показали, что повышенные содержания углеводов для данного региона обусловлены биосинтезом и дальнейшим термокаталитическим преобразованием биогенного вещества, при этом признаков абиогенных процессов обнаружено не было. Анализ группового состава органического вещества позволил констатировать, что основные процессы трансформации органики происходят на фракционном уровне с уменьшением содержания масел и увеличением более конденсированных смолисто-асфальтеновых компонентов, что согласуется с полученными нами ранее результатами и указывает на высокую степень преобразования ОВ, характерную для данного гидротермально менее активного района. По результатам анализа изменения состава и уровня зрелости различных групп биомаркеров можно выделить следующие факторы, обуславливающие трансформацию органического вещества гидротермального поля Семенов: естественное ферментативное и окислительное преобразование, биотрансформация, термокатализ с образованием высоко конденсированных структур, а также каталитическое влияние минерального состава вмещающих пород на состав и свойства ОВ.

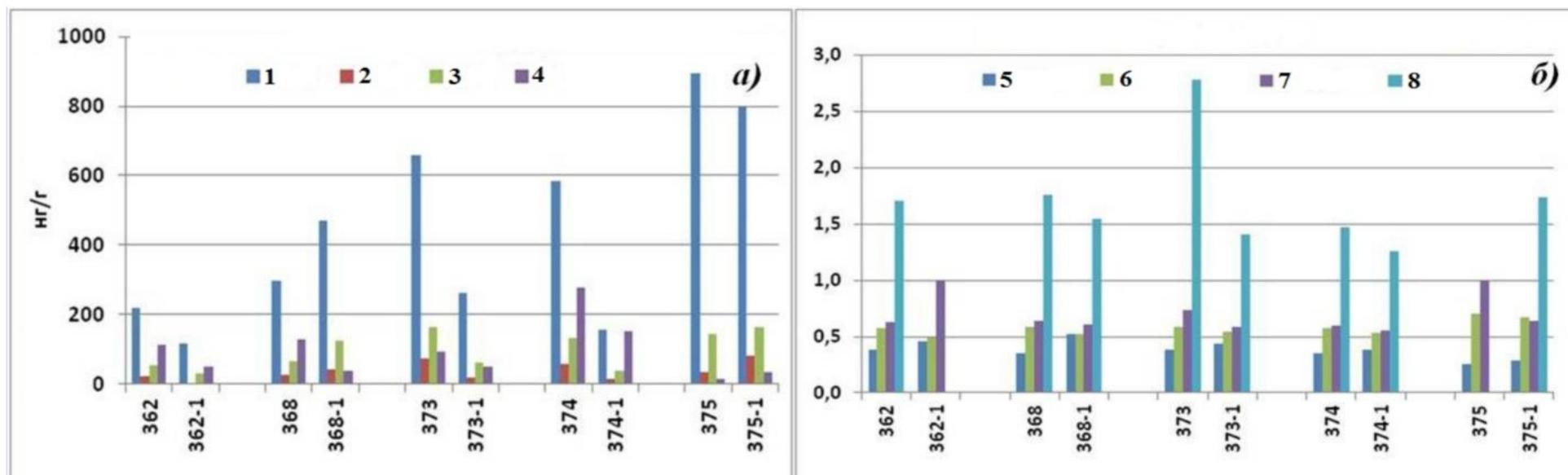


Рис. 6. Распределения суммарных содержаний полиароматических углеводородов и стеранов (а) и параметров ароматических углеводородов (б) в стандартных и экспериментальных пробах

1 – ΣПАУ; 2 – Флуорантен+Пирен; 3 – ΣМетил-фенантронов; 4 – ΣСтеранов; 5 – МРП; 6 – Фенантрен/(Фенантрен+ΣМетил-фенантронов); 7 – Флуорантерн/(Флуорантен+Пирен); 8 – Флуорантен/Пирен.

Литература

Банникова Л.А. Органическое вещество в гидротермальном рудообразовании. – М.: Наука. - 1990. – 207 с.

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.

Гептнер А.Р., Алексеева Т.А., Пиковский Ю.И. Полициклические ароматические углеводороды в свежих и гидротермально изменённых вулканитах Исландии // ДАН. - 1999. - Т. 369. - № 5. - С. 667-670.

Моргунова И.П., Петрова В.И., Литвиненко И.В., Черкашѐв Г.А. Углеводородные маркеры в осадочных отложениях гидротермального поля «Семенов» (САХ, 13°с.ш.) // Материалы XIX Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. - 2011. - Т.4. - С. 116-120.

Моргунова И.П., Иванов В.Н., Литвиненко И.В., Петрова В.И., Степанова Т.В., Черкашѐв 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., Куршева А.В., Литвиненко И.В., Моргунова И.П., Степанова Т.В., Черкашев Г.А. О генезисе органического вещества донных отложений гидротермального поля Ашадзе-1 (13°с.ш., САХ) // ДАН. - 2009. - Т. 429. - № 6. - С. 802-805.

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

Пиковский Ю.И. Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде. – М.: Изд-во МГУ. - 1993. - 207 с.

Пиковский Ю.И., Чернова Т.Г., Алексеева Т.А., Верховская З.И. О составе и природе углеводородов на участках современной серпентинизации в океане // Геохимия. - 2004. - № 10. - С. 1106-1112.

Романкевич Е.А. Геохимия органического вещества в океане. - М.: Наука. - 1977. - 256 с.

Руденко А.П., Кулакова И.И. Физико-химическая модель абиогенного синтеза углеводородов в природных условиях // Журнал Всесоюзного Химического общества им. Д.И. Менделеева. - 1986. - Т. XXXI (5). - С. 518-526.

Симонейт Б.Р.Т. Основные направления геохимии. - Сборник научных трудов к 100-летию со дня рождения академика А.П. Виноградова. / Отв. ред. Э.М. Галимов. - М.: Наука. - 1995. - С. 236-259.

Чернова Т.Г., Верховская З.И. Специфика состава битуминозных веществ, как отражение условий их формирования в гидротермальных отложениях впадины гуаймас (Калифорнийский залив) // ДАН. - 2003. - Т. 392. - № 4. - С. 531-534.

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.

Brault M., Simoneit B.R.T. Trace Petroliferous Organic Matter Associated With Hydrothermal Minerals From the Mid-Atlantic Ridge at the Trans-Atlantic Geotraverse 26°N Site // Journal of Geophysical Research. 1989. V. 94. № C7. P. 9791-9798.

Charlou J.L., Donval J.P. Biogenic and abiogenic processes in deep sea reducing chemosynthetic hydrothermal vents and cold seeps // Geophysical Research Abstracts. V. 7. 2005. P.

Foustoukos D.I., Seyfried W.E. Hydrocarbons in Hydrothermal Vent Fluids: The Role of

Chromium-Bearing Catalysts // Science. 2004. V. 304. P. 1002-1005.

Fu Q., Lollar B. S., Horita J., Lacrampe-Couloume G., Seyfried W. E. J. Abiotic formation of hydrocarbons under hydrothermal conditions: Constraints from chemical and isotope data // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2007. V. 71. P. 1982–1998.

Gold T. The deep, hot biosphere // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 1992. V. 89, P. 6045-6049.

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.

McCollom T. M., Seewald J.S. Abiotic Synthesis of Organic Compounds in Deep-Sea Hydrothermal Environments // *Chemical Review*. 2007. V. 107. P. 382-401.

Peng X., Li J., Zhou H., Wu Z., Li J., Chen Sh., Yao H. Characteristics and source of inorganic and organic compounds in the sediments from two hydrothermal fields of the Central Indian and Mid-Atlantic Ridges // *Journal of Asian Earth Sciences*. 2011. V. 41. P. 355–368.

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

Proskurowski G., Lilley M. D., Seewald J. S., Früh-Green G. L., Olson E. J., Lupton J. E., Sylva S. P., Kelley D. S. Abiogenic Hydrocarbon Production at Lost City Hydrothermal Field // *Science*. 2008. V. 319. P. 604-607.

Rushdi A.I., B.R.T. Simoneit. Lipid Formation by Aqueous Fischer-Tropsch-Type Synthesis over a Temperature Range of 100 to 400 °C // *Origins of Life and Evolution of Biospheres*. 2001. V, 31. № 1-2. P.103-118.

Schupfer P.Y., Gulacar F.O. Relative stabilities of cholestadienes calculated by molecular mechanics and semi-empirical methods: application to the acid-catalyzed rearrangement reactions of cholesta-3,5-diene // *Organic Geochemistry*. 2000. V. 31. P. 1589-1596.

Shock E., Canovas P. The potential for abiotic organic synthesis and biosynthesis at seafloor hydrothermal systems // *Geofluids*. 2010. V. 10. P. 161–192.

Simoneit B.R.T. Molecular Indicators (Biomarkers) of Past Life // *The Anatomical Record Special Issue: Astrobiology*. 2002. V. 268. Iss. 3. P. 186–195.

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.

Tunncliffe V., Juniper S. K., Sibuet M. Reducing environments of the deep-sea floor. In (P. A. Tyler, ed.) // *Ecosystems of the World: The Deep Sea*. 2003. Chapt. 4, P. 81 - 110.

Williford K. H., Grice K., Logan G. A., Chen J., Huston D. The molecular and isotopic effects of hydrothermal alteration of organic matter in the Paleoproterozoic McArthur River Pb/Zn/Ag ore deposit // *Earth and Planetary Science Letters*. 2011. V. 301. P. 382–392.

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 (VNII Okeangeologiya), St. Petersburg, Russia, ¹inik@list.ru, ²petrovavi@mail.ru, ³ivanlitvinenko@mail.ru, ⁴cherkashov@mail.ru

FEATURES OF THE ORGANIC MATTER TRANSFORMATION PROCESSES IN BOTTOM SEDIMENTS OF THE DEEP-OCEAN HYDROTHERMAL ZONES (MID-ATLANTIC RIDGE)

The comparative study of the dissolved organic matter composition and distribution in the surface bottom sediments of the Semenov hydrothermal field (Mid-Atlantic ridge) has been carried out. The samples were collected during the cruise of the research vessel "Professor Logachev" in 2009. The study of the long-term transformation of the organic matter of hydrothermal bottom sediments in oxidizing conditions under heightened temperatures allows to assume that the increasing content of hydrocarbons for this region is caused by biosynthesis and further thermocatalytic transformation of the biogenic matter. The influence of the abiogenic processes hasn't been detected. The analysis of the group composition of the organic matter allows to conclude, that the main transformation processes of the organic matter are on the fraction level and are accompanied with decreasing of oil and increasing of more condensed resinous-asphaltenic components.

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

References

- Bannikova L.A. *Organicheskoe veshchestvo v gidrotermal'nom rudoobrazovanii* [Organic matter in hydrothermal ore formation]. Moscow: Nauka, 1990, 207 p.
- 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 Logachev. *InterRidge News*, 2009, vol. 18, pp. 14–18.
- Bogdanov Yu.A., Lisitsyn A.P., Sagalevich A.M., Gurvich E.G. *Gidrotermal'nyy rudogenez okeanskogo dna* [Hydrothermal ore genesis of the ocean floor]. In-t okeanologii im. P.P. Shirshova RAN. Moscow: Nauka, 2006, 527 p.
- Brault M., Simoneit B.R.T. Trace Petroliferous Organic Matter Associated With Hydrothermal Minerals From the Mid-Atlantic Ridge at the Trans-Atlantic Geotraverse 26°N Site. *Journal of Geophysical Research*, 1989, vol. 94, no. C7, pp. 9791-9798.
- Charlou J.L., Donval J.P. Biogenic and abiogenic processes in deep sea reducing chemosynthetic hydrothermal vents and cold seeps. *Geophysical Research Abstracts*, 2005, vol. 7.
- Chernova T.G., Verkhovskaya Z.I. *Spetsifika sostava bituminoznykh veshchestv, kak otrazhenie usloviy ikh formirovaniya v gidrotermal'nykh otlozheniyakh vpadiny guaymas (Kaliforniyskiy zaliv)* [The specificity of bituminous substances, as a reflection of conditions of their formation in the Guaymas Basin hydrothermal sediments (Gulf of California)]. *DAN*, 2003, vol. 392, no. 4, pp. 531-534.
- Foustoukos D.I., Seyfried W.E. Hydrocarbons in Hydrothermal Vent Fluids: The Role of Chromium-Bearing Catalysts. *Science*, 2004, vol. 304, pp. 1002-1005.
- Fu Q., Lollar B. S., Horita J., Lacrampe-Couloume G., Seyfried W. E. J. Abiotic formation of hydrocarbons under hydrothermal conditions: Constraints from chemical and isotope data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, vol. 71, pp. 1982–1998.
- Geptner A.R., Alekseeva T.A., Pikovskiy Yu.I. *Politsiklicheskie aromatische uglevodorody v svezhikh i gidrotermal'no izmenennykh vulkanitakh Islandii* [Polycyclic aromatic hydrocarbons in fresh and hydrothermally altered volcanics of Iceland]. *DAN*, 1999, vol. 369, no. 5, pp. 667-670.
- Gold T. The deep, hot biosphere. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1992, vol. 89, pp. 6045-6049.
- 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.
- McCullom T. M., Seewald J.S. Abiotic Synthesis of Organic Compounds in Deep-Sea Hydrothermal Environments. *Chemical Review*, 2007, vol. 107, pp. 382-401.

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 sediments of Ashadze hydrothermal field (13 °N, MAR)]. *Okeanologiya*, 2012, vol. 52, no. 3, pp. 372-380.

Morgunova I.P., Petrova V.I., Litvinenko I.V., Cherkashev G.A. *Uglevodorodnye markery v osadochnykh otlozheniyakh gidrotermal'nogo polya «Semenov» (SAKh, 13°s.sh.)* [Hydrocarbon markers in sediments of Semenov hydrothermal field (13 °N, MAR)]. *Materialy XIX Mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii (Shkoly) po morskoy geologii*, 2011, vol. 4, pp. 116-120.

Peng X., Li J., Zhou H., Wu Z., Li J., Chen Sh., Yao H. Characteristics and source of inorganic and organic compounds in the sediments from two hydrothermal fields of the Central Indian and Mid-Atlantic Ridges. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2011, vol. 41, pp. 355–368.

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.

Petrova V.I., Kursheva A.V., Litvinenko I.V., Morgunova I.P., Stepanova T.V., Cherkashev G.A. *O genezise organicheskogo veshchestva donnykh otlozheniy gidrotermal'nogo polya Ashadze-1 (13°s.sh., SAKh)* [On the genesis of organic matter of sediments of Ashadze-1 hydrothermal field (13 °N, MAR)]. *DAN*, 2009, vol. 429, no. 6, pp. 802-805.

Pikovskiy Yu.I. *Prirodnye i tekhnogennye potoki uglevodorodov v okruzhayushchey srede* [Natural and man-made streams of hydrocarbons]. Moscow: MGU, 1993, 207 p.

Pikovskiy Yu.I., Chernova T.G., Alekseeva T.A., Verkhovskaya Z.I. *O sostave i prirode uglevodorodov na uchastkakh sovremennoy serpentinizatsii v okeane* [The composition and nature of the hydrocarbons in the areas of modern serpentization in the ocean]. *Geokhimiya*, 2004, no. 10, pp. 1106-1112.

Proskurowski G., Lilley M. D., Seewald J. S., Früh-Green G. L., Olson E. J., Lupton J. E., Sylva S. P., Kelley D. S. Abiogenic Hydrocarbon Production at Lost City Hydrothermal Field. *Science*, 2008, vol. 319, pp. 604-607.

Romankevich E.A. *Geokhimiya organicheskogo veshchestva v okeane* [Geochemistry of organic matter in the ocean]. Moscow: Nauka, 1977, 256 p.

Rudenko A.P., Kulakova I.I. *Fiziko-khimicheskaya model' abiogennoy sinteza uglevodorodov v prirodnykh usloviyakh* [Physico-chemical model of abiogenic synthesis of hydrocarbons in natural conditions]. *Zhurnal Vsesoyuznogo Khimicheskogo obshchestva im. D.I. Mendeleeva*, 1986, vol. XXXI (5), pp. 518-526.

Rushdi A.I., B.R.T. Simoneit. Lipid Formation by Aqueous Fischer-Tropsch-Type Synthesis over a Temperature Range of 100 to 400 °C. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 2001, vol. 31, no. 1-2, pp. 103-118.

Schupfer P.Y., Gulacar F.O. Relative stabilities of cholestadienes calculated by molecular mechanics and semi-empirical methods: application to the acid-catalyzed rearrangement reactions of cholesta-3,5-diene // *Organic Geochemistry*. 2000. V. 31. P. 1589-1596.

Shock E., Canovas P. The potential for abiotic organic synthesis and biosynthesis at seafloor hydrothermal systems. *Geofluids*, 2010, vol. 10, pp. 161–192.

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.

Simoneit B.R.T. Molecular Indicators (Biomarkers) of Past Life. *The Anatomical Record Special Issue: Astrobiology*, 2002, vol. 268, iss. 3, pp. 186–195.

Simoneit B.R.T. *Osnovnye napravleniya geokhimii. Sbornik nauchnykh trudov k 100-letiyu so dnya rozhdeniya akademika A.P. Vinogradova* [The main directions of geochemistry]. Editor E.M. Galimov. Moscow: Nauka, 1995, pp. 236-259.

Tunnicliffe V., Juniper S. K., Sibuet M. Reducing environments of the deep-sea floor. In (P. A. Tyler, ed.) *Ecosystems of the World: The Deep Sea*, 2003, chapt. 4, pp. 81-110.

Williford K. H., Grice K., Logan G. A., Chen J., Huston D. The molecular and isotopic effects of hydrothermal alteration of organic matter in the Paleoproterozoic McArthur River Pb/Zn/Ag ore deposit. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, vol. 301, pp. 382–392.