

УДК 551.35

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ДОННЫХ ОСАДКОВ МОРЯ ЛАПТЕВЫХ И ВОСТОЧНО-СИБИРСКОГО МОРЯ: ОБЗОР РЕЗУЛЬТАТОВ ПИРОЛИЗА

Гершелис Елена Владимировна¹,
elenapanova@tpu.ru

Рубан Алексей Сергеевич¹,
ruban@tpu.ru

Черных Денис Вячеславович^{2,3},
denis.chernykh.vl@gmail.com

Полтавская Наталина Александровна¹,
geoikigai@tpu.ru

Семилетов Игорь Петрович^{2,3,1},
ipsemiletov@alaska.edu

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

² Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, Россия, 690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43.

³ Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью изучения механизмов трансформации и накопления терригенного органического углерода, высвобождаемого из мерзлотных толщ, на шельфе арктических морей. При переносе в системе «суша–море» он может в дальнейшем накапливаться в донных осадках в шельфовой или глубоководной зоне и подвергаться деградации и реминерализации, что приводит к критическим экологическим последствиям.

Цель: установление источников и степени диагенетической преобразованности терригенного органического вещества в поверхностных осадках морей Восточной Арктики.

Объектом исследования послужили пробы донных осадков, взятые с поверхностного горизонта (0–10 см). Отбор проб проводился в морских исследовательских экспедициях 2011–2019 гг.

Результаты. Латеральная выдержанность значений водородного индекса в современных осадках в море Лаптевых связана с вкладом гетерогенного наземного органического вещества, характеризующегося относительной биогеохимической доступностью: водородонасыщенное наземное органическое вещество сменяется морским с сохранением величины водородного индекса. Это отличает море Лаптевых от других арктических акваторий, где по мере удаления от берега отмечался устойчивый рост значения водородного индекса в связи с усилением вклада автохтонного органического вещества. В соотношении параметров $\delta^{13}\text{C}$ и H/O наблюдаются значительные отклонения от линейной зависимости, характерной для консервативного геохимического режима морских акваторий: терригенный материал в осадках губы Буор-Хая характеризуется легким изотопным составом $\delta^{13}\text{C}$ и повышенными отношением H/O , нетипичным для наземного генезиса. Для органического вещества, накопленного в глубоководных осадках континентального склона, напротив, отмечается низкое содержание водорода и высокая доля кислородсодержащих соединений, свидетельствующих о значительной степени диагенетической преобразованности органического вещества.

Ключевые слова:

Донные осадки, органическое вещество, углеводороды, изотопный состав органического углерода, Арктика, море Лаптевых, Восточно-Сибирское море.

Введение

Арктический регион теплеет в 4 раза быстрее, чем остальные регионы планеты [1, 2]. Происходящие климатические изменения ускоряют дестабилизацию наземной и подводной мерзлоты – уникального резервуара древнего органического углерода ($\text{C}_{\text{орг}}$), роль которого в современной климатической модели стала учитываться лишь недавно [3, 4]. Высвобождаемый из мерзлотных толщ $\text{C}_{\text{орг}}$ обладает относительно высокой биодоступностью, что определяет аномально высокие концентрации растворенного CO_2 в районах, прилежащих к зонам активной береговой эрозии [5–7]. При пе-

реносе в арктической системе «суша–море» он может накапливаться в донных осадках в шельфовой или глубоководной зоне и подвергаться деградации и реминерализации, что приводит к критическим экологическим последствиям, таким как асидификация вод и усиление парникового эффекта в результате дополнительной эмиссии двуокси углерода в атмосферу [8, 9]. Механизмы трансформации $\text{C}_{\text{орг}}$ в водах и осадках шельфа различны и зависят главным образом от молекулярного состава исходного органического вещества (ОВ), гидрохимических и гидрологических условий акватории, вещественного состава осадочного материала.

В этом контексте моря Восточной Арктики (море Лаптевых (МЛ), Восточно-Сибирское море (ВСМ), западная часть Чукотского моря) представляют собой уникальный природный полигон для изучения процессов переноса, преобразования и накопления $C_{орг}$ терригенного происхождения при поступлении в мелководные шельфовые акватории. В воды МЛ и ВСМ поступает большой объем осадочного материала континентального происхождения, источником которого является как сток крупных сибирских рек (Хатанга, Лена, Яна, Индигирка и Колыма), так и продукты разрушения берегового ледового комплекса. Так, ежегодный объем взвешенного и растворенного $C_{орг}$, выносимого рекой Лена, оценивается в $\sim 6,5 \pm 1,0$ Тг $C_{орг}$, рекой Колыма – в $\sim 0,9 \pm 0,2$ Тг $C_{орг}$ [10], а объем продуктов $C_{орг}$, поступающего в воды морей Восточной Арктики с продуктами разрушения берегового комплекса, составляет до 20 ± 8 Тг $C_{орг}/год$ [11]. К источникам морского $C_{орг}$ относятся: первичная продукция в безледные периоды открытой воды, экспорт ледовых водорослей и продуктивность фитопланктона в полыньях [12, 13]. В целом морская продуктивность МЛ невысока и контролируется биогенными веществами, поступающими в том числе с речным стоком и продуктами разрушения береговых комплексов [12–17]. Западная часть ВСМ, граничащая с МЛ, также характеризуется сильным влиянием речного стока и продуктов береговой эрозии. С восточной стороны акватория граничит с Чукотским морем, откуда проникают тихоокеанские воды, богатые биогенными веществами и повышающие уровень первичной продукции в летний период (западная и восточная биогеохимическая провинции, соответственно) [18].

За последние декады был опубликован ряд важных результатов изучения состава и степени преобразования $C_{орг}$, рассеянного в современных осадках морей Восточной Арктики. Исследования сосредоточены преимущественно на наиболее лабильной фракции $C_{орг}$ и ее поведении в процессе удаления от берега или захоронения в осадках [19–21]. Информации о структуре его неэкстрагируемой (нерастворимой) части, составляющей при этом значительную долю от общего объема аллохтонного $C_{орг}$, значительно меньше, или она касается лишь отдельных классов соединений (лигнин, кутин).

В данной работе мы применяем метод пиролиза Rock-Eval для установления особенностей состава ОВ поверхностных донных осадков на обширной акватории шельфа МЛ и отдельных районов ВСМ, а также сопоставляем полученные данные с результатами изотопного анализа $C_{орг}$ ($\delta^{13}C_{орг}$). В работах [22–25] было показано, что пиролиз может быть использован для исследования незрелого органического материала почв и современных осадков и служить дополнительным инструментом, расширяющим спектр традиционных методов исследования ОВ, основанных на изучении его элементного, молекулярного и изотопного состава.

Материалы и методы исследования

Фактический материал

Данное исследование основано на изучении поверхностных осадков, отобранных во время морских исследовательских экспедиций в моря Восточной Арктики (преимущественно в МЛ, а также в ВСМ) в 2011–2019 гг.

(рис. 1). Для отбора образцов кернов осадков использовались коробчатый бокс-корер, дночерпатель Van Veen и мультикорер Ostorus. Образцы осадков сразу после отбора упаковывались в пластиковые пакеты и далее хранились в морозильной камере при температуре -20 °С. Для данного исследования использовались поверхностные осадки с горизонтами отбора до 10 см. Перед проведением пиролитического анализа пробы были предварительно разморожены, высушены и гомогенизированы.

Методы исследования

Пиролитические исследования выполнялись на приборе Rock-Eval 6 Turbo (Vinci Technologies). Навеска породы массой 30–50 мг анализировалась преимущественно в температурном цикле «Reservoir» (табл. 1). В течение 10 минут при начальной температуре пиролиза 180 °С высвободившиеся углеводороды током инертного газа подаются в пламенно-ионизационный детектор, и таким образом формируется пик $S_{1г}$ (мг УВ/г). Дальнейший нагрев от 180 до 650 °С позволяет получить двойной пик $S_{2а}$ (мг УВ/г) и $S_{2б}$ (мг УВ/г). Пики $S_{1г}$ и $S_{2а}$ соответствуют термическому испарению легких и тяжелых углеводородов. Пик $S_{2б}$ соответствует крекингу геополимеров (рис. 2). Температура, соответствующая максимальной скорости выделения углеводородов при формировании пика $S_{2б}$, обозначена как T_{peak} (°С). Помимо печи пиролиза прибор Rock-Eval 6 Turbo оснащен печью окисления и двумя инфракрасными ячейками для регистрации выделяющихся в ходе пиролиза и окисления газов CO и CO₂. Регистрация CO и CO₂ на стадии пиролиза в режиме реального времени позволяет получить информацию о степени окисленности ОВ (пик S_3 , мг CO₂/г породы).

На основе определяемых значений параметров пиролиза ($S_{1г}$, $S_{2а}$ и др.) происходит расчет значений пиролизуемого $C_{орг}$ (PC, % мас.). Дополнительная стадия окисления позволяет рассчитать значения водородного (HI, мг УВ/г $C_{орг}$) и кислородного (OI, мг CO₂/г $C_{орг}$) индексов, остаточное содержание $C_{орг}$ (RC, % мас.), полное содержание органического ($C_{орг}$ или TOC, % мас.) и минерального углерода (MinC, % мас.) в породе.

Измерение изотопного состава $C_{орг}$ в образцах донных осадков проводили на изотопном масс-спектрометре DELTA V ADVANTAGE (производитель «Thermo Fisher Scientific»), соединенного с элементным анализатором Flash 2000 с использованием интерфейса ConFlo IV. Образцы донных отложений предварительно обрабатывались соляной кислотой для удаления карбонатов. Полученные значения изотопного состава углерода приведены в виде величины $\delta^{13}C$ относительно международного стандарта VPDB.

Представленные результаты пиролиза Rock Eval были ранее частично опубликованы в статьях [26, 27]. Данные для станций 24–46 и 6473–6474 приводятся впервые (41 образец). Часть данных по изотопному составу $C_{орг}$ ($\delta^{13}C$) были опубликованы в работах [27–29], новые данные приводятся для образцов поверхностного горизонта (0–2 см) станций 6006–6068.

Исследованные образцы были разделены на 6 групп в соответствии с районом отбора (рис. 1, табл. 2).

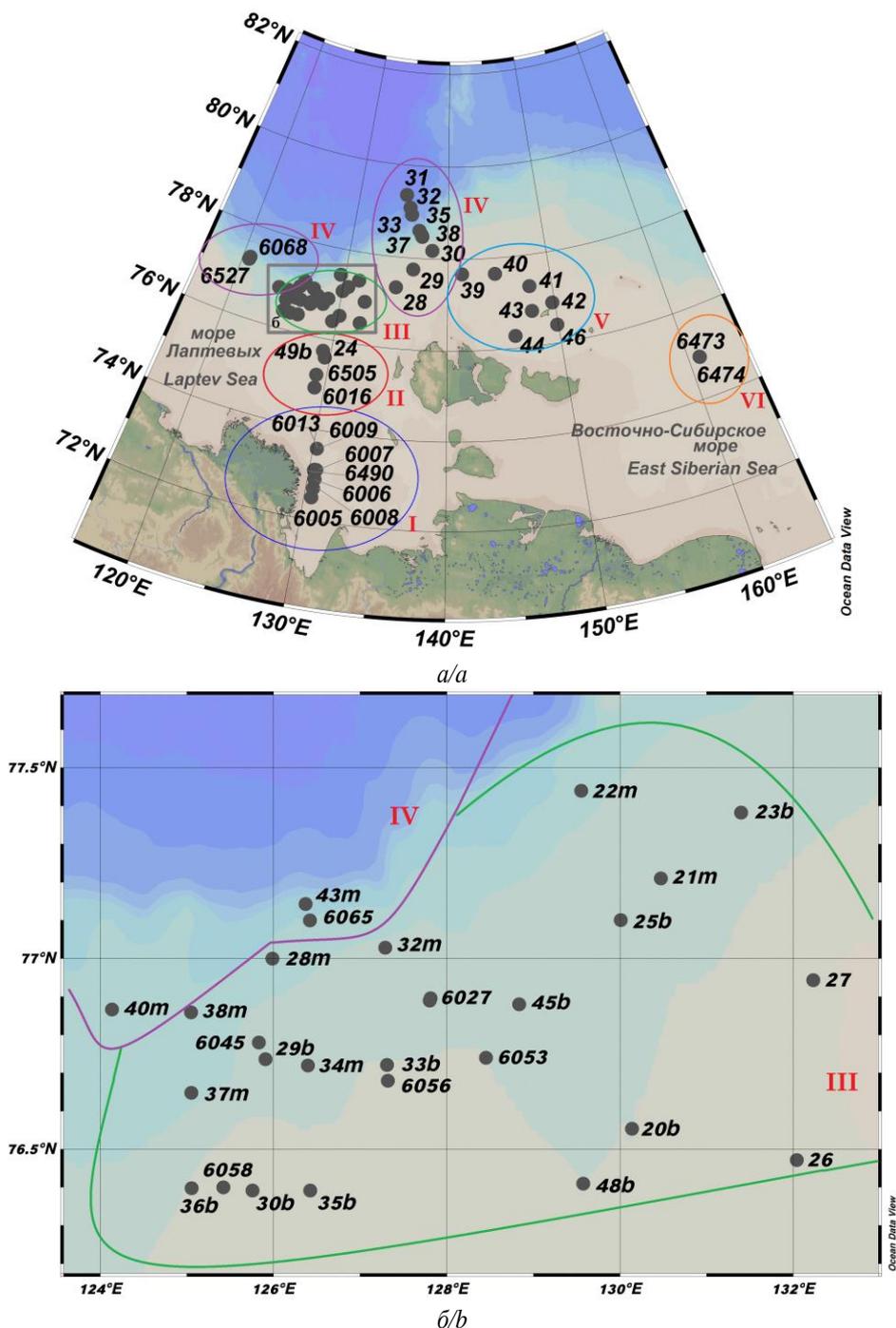


Рис. 1. Расположение станций отбора проб: а) весь район исследования; б) северная часть шельфа МЛ. Станции с индексами «60...» – рейс № 73 на НИС «Академик М.С. Келдыш», 2018 г.; станции с индексами «64...» и «65...» – рейс № 78 на НИС «Академик М.С. Келдыш», 2019 г.; станции 24–46 – международный рейс на шведском ледоколе, 2014 г.; станции с буквенными индексами b/m – рейс на НИС «Академик Лаврентьев», 2011 г. Цветными линиями обозначены границы различных зон отбора осадков: синим цветом – группа «Залив Буор-Хая и прибрежная часть МЛ» (I), красным – «Центральная часть шельфа МЛ» (II), зеленым – «Северная часть шельфа МЛ» (III), сиреневым – «Переходная зона – Континентальный склон МЛ» (IV), голубым – «Северо-западная часть ВСМ» (V), оранжевым – «Центральная часть ВСМ» (VI)

Fig. 1. Sampling stations: a) entire study area; b) northern part of the Laptev Sea. Stations indexed as «60...» were performed during the 73th cruise on R/V «Akademik Keldysh», 2018; as «64...» and «65...» – during the 78th cruise on R/V «Akademik Keldysh», 2019; stations 24–46 – during the international cruise in 2014; with «b/m» letters – during the cruise on R/V «Akademik Lavrentiev», 2011. The colored lines indicate the boundaries corresponding to different zones of sediment sampling: the group «Buor-Khaya Bay and the coastal part of the Laptev Sea (LS)» is marked in blue (I), the «Central part of the shelf of the LS» is marked in red (II), the «Northern part of the shelf of the LS» is marked in green (III), and lilac – «Transition zone – Continental slope of the LS» (IV), blue – «North-western part of the East Siberian Sea (ESS)» (V), orange – «Central part of the ESS» (VI)

Таблица 1. Температурные условия цикла «Reservoir»

Table 1. Temperature mode for the «Reservoir» cycle

Стадия Stage	Начальная температура Initial temperature	Конечная температура Final temperature	Скорость нагрева, °С/мин Heating rate, °C/min	Выдержка при начальной температуре Exposure at initial temperature	Выдержка при конечной температуре Exposure at final temperature
	°C			мин/min	
Пиролиз Pyrolysis	180	650	25	10	0
Окисление Oxidation	300	850	20	1	5

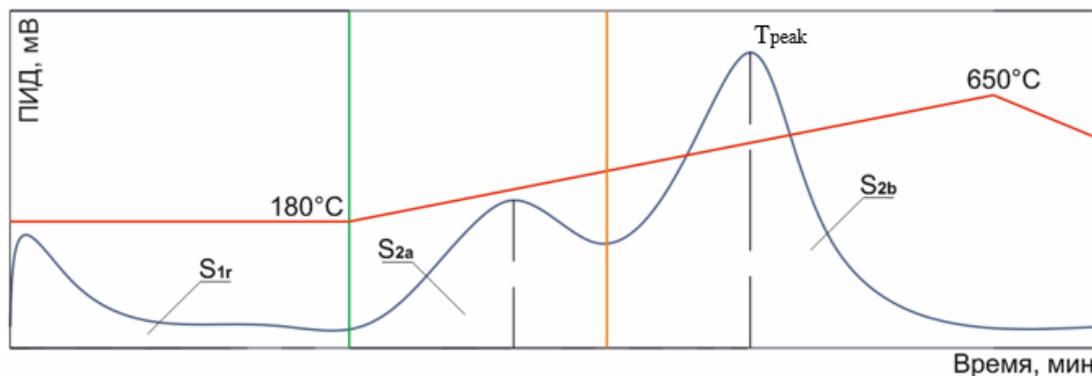


Рис. 2. График пиролиза в цикле «Reservoir»

Fig. 2. Pyrogram for the «Reservoir» cycle

Результаты и обсуждение

Характеристика состава рассеянного органического вещества по данным пиролиза

Содержание $C_{орг}$ (ТОС) в исследуемых образцах относительно невысоко и меняется в пределах от 0,31 до 2,73 % (табл. 2). Полученные данные соотносятся с результатами предыдущих исследований в МЛ и ВСМ [26, 28, 29]. Наименьшие значения $C_{орг}$ приурочены к районам внешнего шельфа и континентального склона. Доля пиролизуемого углерода в общем объеме $C_{орг}$ составляет от 14 до 42 %, тогда как наиболее высокие абсолютные значения отмечаются в прибрежной и центральной частях шельфа. Значения $C_{орг}$ отражают низкую биопродуктивность МЛ, обусловленную мутностью водной толщи вследствие высокого содержания гуминовых кислот, экспортируемых с речным стоком [30].

Типизация ОВ на основе результатов пиролиза Rock-Eval производится в соответствии с пропорциями различных групп соединений (S_1 , S_2 , S_3), присутствующих в осадке. Так, в свежесинтезированном морском ОВ содержатся более высокие доли групп углеводородов S_1 и S_2 , тогда как наземное ОВ, образованное в преимущественно окислительных условиях, характеризуется повышенной концентрацией кислородсодержащих соединений S_3 , а также более высокой долей остаточного углерода (residual carbon, RC) [31]. Отмеченные особенности связаны с различным составом исходного материала. Так, для морского ОВ, основным источником которого являются водоросли, характерна высокая доля алифатических УВ, при этом ОВ континентального происхождения отличается высокими концентрациями лигнина и целлюлозы. Окисление ОВ в процессе переноса в системе «суша–

море» и дальнейших диагенетических преобразований также ведет к снижению содержания водорода и увеличению доли кислородсодержащих соединений в структуре ОВ. Перечисленные процессы находят свое отражение в изменении величин H_I и O_I .

Обобщенные данные представлены на модифицированной диаграмме Ван-Кревелена, традиционно используемой в нефтяной геохимии для типизации керогена в соответствии с генезисом исходного ОВ, где I тип характерен для морского ОВ, II тип – для смешанного ОВ и III тип – для терригенного ОВ (рис. 3). Значения H_I меняются в пределах от 66 до 187 мг УВ /г $C_{орг}$; значения O_I – в диапазоне от 92 до 352 CO_2 мг/г $C_{орг}$. В данном случае соотношения величин H_I и O_I позволяют сделать вывод об общем преобладании наземного источника ОВ (III тип). Тем не менее следует отметить некоторые региональные особенности его состава. В МЛ величины H_I меняются незначительно (табл. 2). Так, наиболее высокие значения H_I , свидетельствующие об усилении роли свежесинтезированного ОВ, характерны для осадков залива Буор-Хая. По мере удаления от берега величина H_I снижается на несколько единиц и далее вблизи бровки шельфа и на континентальном склоне вновь растет. Увеличение H_I связано с локальным усилением вклада первичной продукции, обусловленным ослаблением влияния речных вод ближе к границе шельфа и ростом прозрачности воды [32]. Наименьшие значения H_I характерны для осадков ВСМ – на 20–30 % ниже, чем для осадков МЛ. Вместе с тем в северной части МЛ и в районе континентального склона наблюдаются наиболее высокие значения O_I , свидетельствующие о присутствии окисленного ОВ. Значения O_I резко уменьшаются в западной и центральной частях ВСМ, свидетельствуя о смене геохимического режима. Низкие величины обо-

их индексов в ВСМ могут быть связаны с увеличением доли автохтонного нерастворимого остаточного ОВ и ростом содержания конденсированных ароматических структур [33].

Таблица 2. Параметры Rock-Eval для поверхностных осадков, отобранных в различных районах МЛ и ВСМ

Table 2. Rock-Eval parameters for the surface sediments sampled from the different areas of the LS and ESS

	Залив Буор-Хая и прибрежная часть МЛ Buor-Khaya bay and coastal zone of the LS	Центральная часть шельфа МЛ Central part of the LS	Северная часть шельфа МЛ Northern part of the LS shelf	Граница шельфа – Континентальный склон МЛ Shelf brow – LS Continental slope	Западная часть ВСМ Western part of the ESS	Центральная часть ВСМ Central part of the ESS
№ группы (на карте, рис. 1) Group No. (Fig. 1)	I	II	III	IV	V	VI
№ станций (горизонты отбора, см) Stations (sampling horizons, cm)	6005–6013, 6490–6491 (0–2, 2–5, 5–10 см/cm)	6016 (0–2, 2–5 см/cm), 24 (0–1 см/cm), 49b (0–2 см/cm), 6016, 6505 (0–2, 2–5, 5–10 см/cm)	6027–6058 (0–2, 2–5, 5–10 см/cm), 26–27 (0–1 см/cm), 20–23, 25, 28–30, 32–38, 44–45, 48 с индексами m и b with indices m and b (0–2 см/cm)	28–38 (0–1 см/cm), 40 м/м, 43 м/м (0–2 см/cm), 6065–6068, 6527(0–2, 2–5, 5–10 см/cm)	39–46 (0–1 см/cm)	6473–6474 (0–2, 2–5, 5–10 см/cm)
Количество проб осадков Sediment samples amount	22	7	35*	20**	6	6
Глубина (мин-макс), м Depth (min-max), m	14,5–24	40–46	44–91	46–3084	36–42	46–45
$C_{орг}$, мг/г TOC, mg/g	2,03±0,59	1,17±0,16	0,74±0,21	0,72±0,17	0,60±0,21	0,81±0,09
HI, Мг УВ /г $C_{орг}$ HI, mg HC/g TOC	115±11	104±16	106±24	111±32	88±12	89±7
OI, мг CO_2 /г $C_{орг}$ OI, mg CO_2 /g TOC	208±22	199±24	229±42	238±102	124±29	133±14
T_{peak} , °C	462±3	440±27	407±34	397±32	388±15	386±6
PC, %	0,43±0,14	0,29±0,07	0,18±0,05	0,16±0,06	0,09±0,03	0,21±0,11
RC, %	1,61±0,47	0,93±0,08	0,62±0,23	0,59±0,16	0,51±0,21	0,61±0,07

* $n=35$ для значений $C_{орг}$ и HI; $n=17$ для значений OI, T_{peak} , RC, PC
 $n=35$ for TOC and HI values; $n=17$ for OI, T_{peak} , RC, PC values;

** $n=20$ для значений $C_{орг}$ и HI; $n=18$ для значений OI, T_{peak} , RC, PC
 $n=20$ for TOC and HI values; $n=18$ for OI, T_{peak} , RC, PC values.

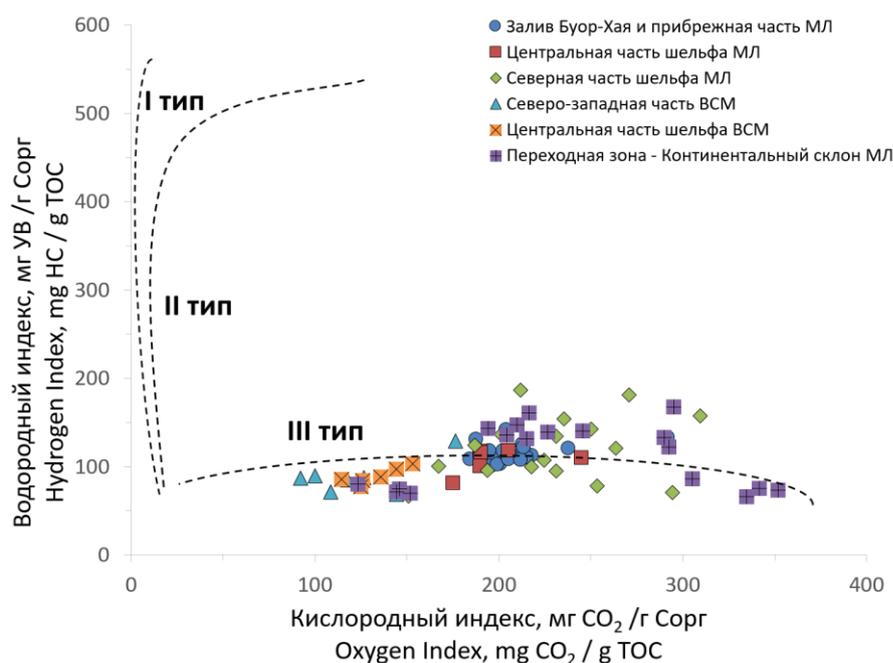


Рис. 3. Модифицированная диаграмма Ван-Кревелена для поверхностных осадков шельфа моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря

Fig. 3. Modified Van Krevelen-type diagram of surface sediments across the Laptev Sea and East Siberian Sea shelves

Ранее было показано, что величина $HI \sim 100$ $mg\ UV/g\ C_{org}$ может рассматриваться как усредненное переходное значение между морским и терригенным типом ОВ в осадках арктических морей [31, 34, 35]. Морское ОВ как для древних, так и для современных осадков характеризуется высокими значениями HI ($\sim 200\text{--}300$ $mg\ UV/g\ C_{org}$), и при увеличении вклада наземной компоненты величина HI резко снижается. Такие закономерности наблюдались в Карском море, где значения $HI > 100$ $mg\ UV/g\ C_{org}$ были приурочены к более глубоководным районам близ кромки шельфа, а значения $HI < 100$ $mg\ UV/g\ C_{org}$ фиксировались в прибрежной части в районах устьев рек Обь и Енисей [35]. Такое распределение подтвердилось и для Гудзонова залива [31]. Однако для осадков МЛ и ВСМ, исследованных в рамках данной работы, в прибрежных районах, напротив, отмечаются максимальные значения HI . Данное наблюдение подтверждает гипотезу об увеличении доли «свежего» и слабопреобразованного ОВ вдоль побережья Сибирской Арктики по направлению с запада на восток, высказанную в работе [36]. Авторы также использовали пиролитический метод (пиролитическая хромато-масс-спектрометрия) для оценки относительного содержания различных групп соединений-индикаторов источника ОВ. Так, в прибрежных районах МЛ по сравнению с Карским морем снижается доля нитрилов – продуктов преобразования полипептидов, свидетельствующих о хорошей гумификации ОВ, а также увеличивается доля фуфуролов, слабодеградированных производных полисахаридов. Сохранение или небольшое снижение водородонасыщенности HI и увеличение значений OI в ОВ донных осадков внешней части шельфа одновременно подтверждает тезис о

значительном вкладе сильно преобразованного ОВ даже в удаленных от берега районах.

Значения T_{peak} варьируются в широком диапазоне от 350 до 470 °С, формируя две основных группы соединений – с низкими ($\sim 370\text{--}400$ °С; тип А) и высокими ($\sim 420\text{--}460$ °С; тип Б) величинами (табл. 2, рис. 4). Параметр T_{peak} характеризует термическую стабильность составляющих ОВ и потому может указывать на его потенциальный источник. Низкие температуры термической стабильности (320–390 °С) типичны для свежеинтегрированного ОВ, такого как биомакромолекулы и биополимеры (например, целлюлоза и лигнин), или для высокого содержания дезоксисахаров, связанного с активным микробиальным разложением взвешенного ОВ как морского, так и терригенного генезиса [22, 37]. При этом высокие значения T_{peak} , отмечаемые для современного ОВ, характерны для продуктов разложения незрелых гумусовых веществ (420–470 °С), обнаруженных в органоминеральных горизонтах почв [22]. Наиболее высокие значения T_{peak} приурочены к прибрежному району МЛ (тип Б), тогда как большая часть осадков с континентального склона, северной части шельфа МЛ и ВСМ характеризуется низкими значениями T_{peak} (тип А). Несмотря на то, что, согласно многочисленным исследованиям, в прибрежной части МЛ отмечаются высокие концентрации лигнина и целлюлозы [18, 21, 28, 29, 38], величина T_{peak} , вероятно, определяется более термически устойчивой гумусовой компонентой. Отчасти это также может объясняться высокой скоростью деградации лигнина в осадках морей Восточной Арктики: она оценивается в 3 раза выше, чем скорость деградации наземного ОВ в целом, и в 2 раза выше, чем скорость разрушения других биомаркеров – алканов, жирных кислот, спиртов и кутина [38].

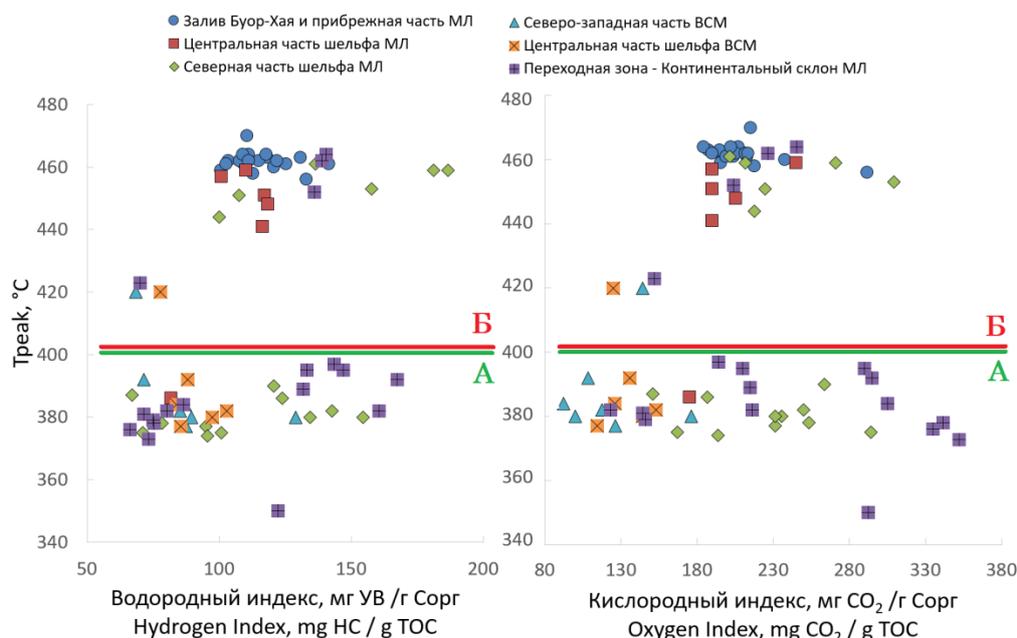


Рис. 4. Взаимосвязь водородного (слева) и кислородного индексов (справа) и параметра T_{peak} , °С. Красная и зеленая линии разделяют образцы типов А и Б с относительно высокими (>400 °С) и низкими (<400 °С) значениями T_{peak} , соответственно

Fig. 4. Correlation of HI (left plot) and OI (right plot) and T_{peak} , °С. Red and blue lines indicate groups with relatively high (>400 °С) and low (<400 °С) T_{peak} values

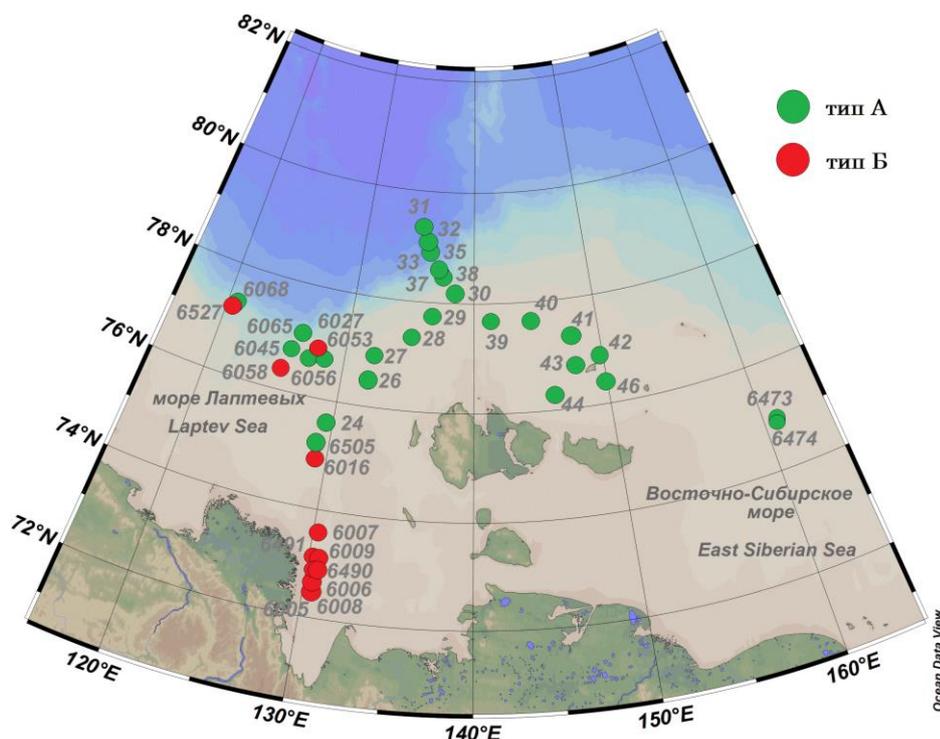


Рис. 5. Географическое распределение типов А и Б по станциям отбора в соответствии с величиной T_{peak} , °С. К типу А относятся осадки с $T_{peak} < 400$ °С; к типу Б – с $T_{peak} > 400$ °С

Fig. 5. Distribution of sediments attributed to the A and B groups based on the T_{peak} values. Group A is referred to $T_{peak} < 400$ °С; group B is referred to $T_{peak} > 400$ °С

Таким образом, данные пиролиза подтверждают, что определяющую роль в композиции ОВ в МЛ играет большой объем наземного C_{org} , ремобилизованного из прибрежных мерзлотных толщ в результате береговой эрозии, а также переносимого со стоком сибирских рек, бассейны которых располагаются в зонах площадного распространения многолетнемерзлых пород. В рамках данной работы, основанной на анализе порядка ста образцов, мы впервые показываем, что латеральная выдержанность значений НИ в современных осадках шельфа МЛ связана с вкладом наземного биологического ОВ. В этом заключается отличие исследуемого района от других арктических акваторий, где рост значения НИ отмечался по мере удаления от берега в связи с усилением вклада автохтонного ОВ [29, 31, 34, 35].

Источники и степень преобразованности органического вещества: сопоставление изотопного состава органического углерода и результатов пиролиза

Величины НИ и ОI не только являются индикаторами природы ОВ, они также отражают условия его преобразования в процессе латерального переноса и далее накопления в осадках. Для уточнения вопроса о происхождении рассеянного ОВ и о действующем в акватории геохимическом режиме желательнее применять несколько независимых параметров [33]. Одним из них является изотопный состав углерода ($\delta^{13}C_{org}$), широко используемый в геохимических исследованиях. Изменения величины содержания $\delta^{13}C_{org}$ связаны с различными источниками наземного ОВ, степенью их биодоступности и условиями преобразования в процессе его

переноса. Установлено, что легкоразлагаемые белково-углеводные вещества обогащены тяжелым изотопом ^{13}C , тогда как более устойчивая липидная часть ОВ характеризуется относительно легким изотопным составом [39, 40]. Величина $\delta^{13}C_{org}$ также контролируется минеральным скелетом исходной биомассы, обеспечивающим более высокий уровень сохранности ОВ в зоне диагенеза. В данной работе в дополнение к результатам пиролиза мы рассмотрели $\delta^{13}C_{org}$ по аналогии с подходом, изложенным в [41]. Так, соотношение $\delta^{13}C_{org}$ и НИ/OI позволяет установить степень смешения аллохтонного и автохтонного источников, где низкие значения НИ/OI и $\delta^{13}C_{org}$ указывают на континентальное происхождение ОВ, а их увеличение свидетельствует о росте вклада морского ОВ. Отклонения от линейной зависимости двух параметров трактуются как внешние процессы, влияющие на их конечное значение (рис. 6, а). Мы также рассмотрели связь $\delta^{13}C_{org}$ и ОI в попытке оценить уровень преобразованности/ окисленности ОВ (рис. 6, б).

Для осадков восточно-арктических морей нехарактерна линейная зависимость между указанными геохимическими индикаторами, однако можно выделить несколько групп образцов со сходными характеристиками. Осадочный материал прибрежной части шельфа (губы Буор-Хая) характеризуется повышенным соотношением НИ/OI, нетипичным для наземного генезиса, и наиболее легким изотопным составом. Отметим, что в целом такая изотопная характеристика прибрежных осадков отражает усредненные значения $\delta^{13}C_{org}$ продуктов разрушения береговых мерзлотных толщ, а также верхнего сезонно-талого поч-

венного слоя, дренируемого сибирскими реками. Значения $\delta^{13}C_{орг}$ для них составляют $-26,3 \pm 0,67$ и $-28,2 \pm 1,96$ ‰, соответственно [11]. При этом для продуктов сезонно-талого слоя характерна более высокая

степень деградации лигнина и насыщенных спиртов, тогда как распад жирных кислот и стеролов происходит быстрее для ОВ, поступающего из деградирующих мерзлотных комплексов [38].

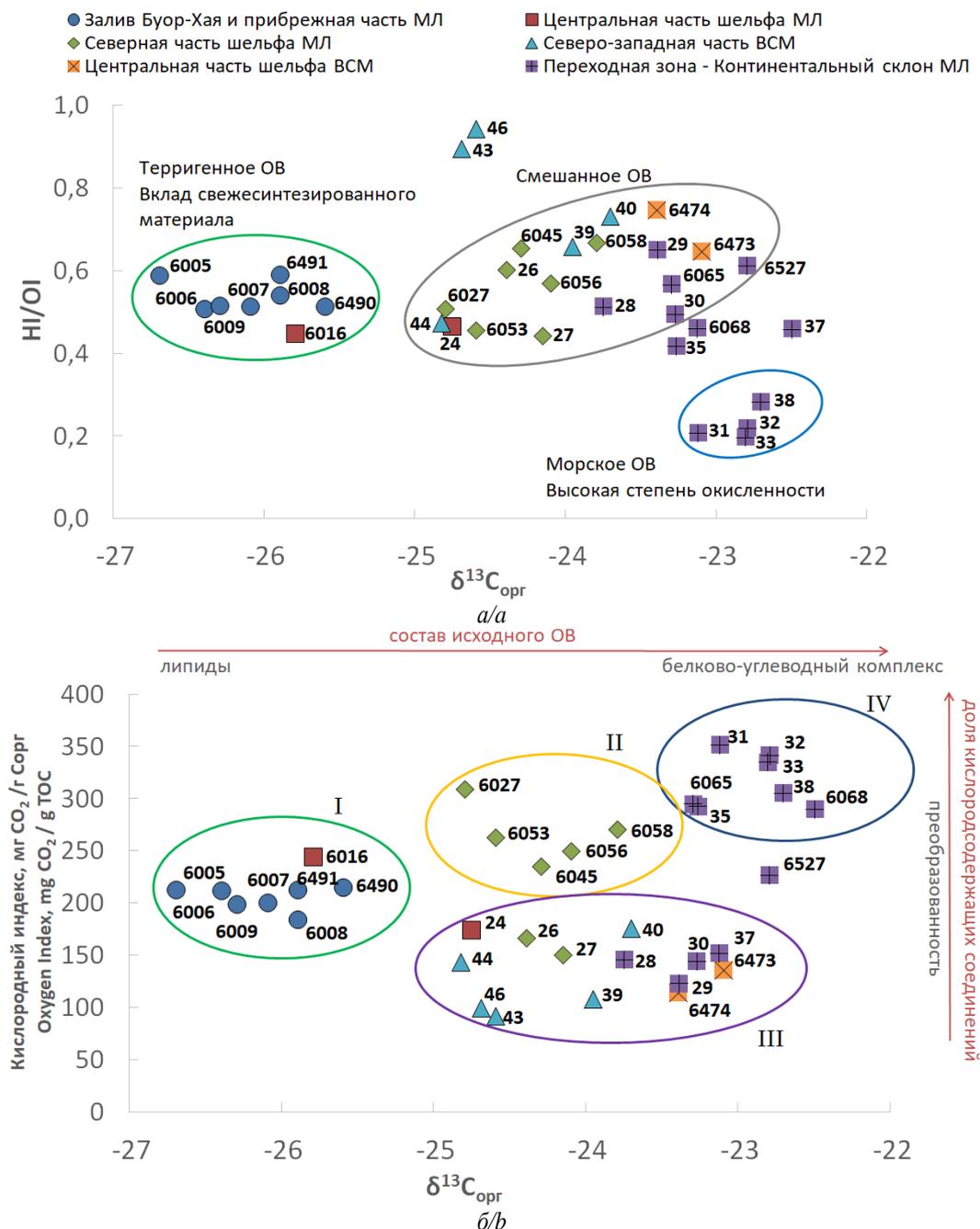


Рис. 6. Взаимосвязь изотопного состава $C_{орг}$ ($\delta^{13}C_{орг}$, ‰) и а) HI/OI , б) OI для исследуемых осадков. Римскими цифрами отмечены группы образцов с различными характеристиками состава ОВ. Так, для группы I отмечается значительный вклад слабопреобразованной липидной фракции преимущественно терригенного генезиса; для группы II – смешанный состав с преобладанием окисленного ОВ; для группы III – смешанный состав с преобладанием слабопреобразованного ОВ; для группы IV – вклад белково-углеводного комплекса преимущественно морского генезиса с одновременным присутствием продуктов глубокого преобразования наземного ОВ

Fig. 6. Correlation of organic carbon isotopic composition ($\delta^{13}C_{орг}$, ‰) and a) HI/OI , b) OI in surface sediments. Roman numerals mark samples with different OM composition. Thus, sediments from group I are characterized with significant contribution of a weakly oxidized lipid fraction of predominantly terrigenous origin; group II sediments represent mixed composition with a predominance of highly oxidized OM; group III sediments represent mixed composition with a predominance of weakly oxidized OM; sediments from group IV reflect the contribution of the protein-carbohydrate complex of predominantly marine origin along with heavily oxidized terrestrial OM degradation products

Интересно отметить, что водородонасыщенность и величина $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ для осадков прибрежной части МЛ указывают на вклад свежесинтезированного материала, при этом значения T_{peak} , напротив, свидетельствуют о термической устойчивости ОВ. Такое наблюдение диктует необходимость дополнительных исследований, направленных на оценку влияния различных компонентов рассеянного в осадках ОВ на его конечные пиролитические характеристики. Можно предположить, что в прибрежных осадках более лабильные белково-углеводные соединения окисляются и основной вклад в величину $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ дает липидная фракция, обогащенная изотопом ^{12}C . Тем не менее присутствие трудно-разлагаемых гумусовых компонентов, принесенных с речным стоком или с продуктами береговой эрозии, «гасит» сигнал свежесинтезированного вещества и формирует высокую температуру разложения T_{peak} . Альтернативным объяснением может служить присутствие других, более устойчивых типов лигнина, отличных от тех, что были рассмотрены в работе [22], и характеризовались низкими величинами T_{peak} . Необходимо отметить, что изменчивость состава высшей наземной растительности и отличия в их метаболизме также отражаются и на величине $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$, что ранее было показано в работе [42].

Для северной части шельфа МЛ, а также для переходной зоны МЛ (шельф – континентальный склон) и центральной части ВСМ характерен более консервативный геохимический режим, типичный для морских акваторий, – увеличение водородонасыщенности и обогащение изотопом ^{13}C с ростом вклада автохтонной продукции. Для осадков северной части шельфа МЛ также характерна высокая изменчивость значений ОI. Предположительно, к источникам слабоокисленного ОВ в этом районе могут относиться продукты разрушения береговых отложений Новосибирских островов (о. Котельный) [27]. Для осадков ВСМ характерны в целом низкие абсолютные значения как НI, так и ОI, поэтому здесь может идти речь о присутствии нерастворимого автохтонного остаточного ОВ как результата диагенетических процессов и генетической связи преобразуемого рассеянного ОВ с углеводно-протеиновым комплексом гидробионтов [33]. Для ОВ, накопленного в глубоководных осадках континентального склона, отмечается самое высокое содержание тяжелого изотопа ^{12}C , при этом низкое содержание водорода и высокая доля кислородсодержащих соединений, что вкупе свидетельствует о наиболее глубокой преобразованности ОВ и присутствии некоторой доли автохтонного ОВ.

Рассмотренные выше распределения подтверждают тезис о повышении уровня первичной продуктивности на севере шельфа МЛ, связанный, предположительно, с ростом прозрачности воды и снижением влияния речных вод, как отмечалось ранее [27]. При этом очевидно, что упомянутый фактор имеет локальный характер и в более глубоководных районах содержание свежесинтезированного ОВ в осадках снижается, и доминирующим процессом, вероятно, становится микробальное окисление и минерализация рассеянного ОВ. Приведенные выводы основаны

на косвенных геохимических индикаторах, присутствующих в осадках, и требуют детальных исследований системы «вода–осадок» на микробиологическом уровне. Отметим, что в работе, оценивающей пространственные изменения продукционных показателей фитопланктона в МЛ, напротив, фиксировалось увеличение первичной продуктивности на континентальном склоне и, в особенности, в его западной части [32]. При этом также было показано, что лишь малая доля морского ОВ, продуцированного в результате поступления питательных веществ континентального происхождения, накапливается в осадках (3 %) или формирует автохтонное растворенное ОВ (3 %), которое в дальнейшем переносится в более глубоководные бассейны. Значительная часть такого ОВ реминерализуется в осадках (52 %) или в водной толще (25 %), а также перерабатывается в процессе экскреции зоопланктона (17 %) [14].

Заключение

В рамках данной работы мы впервые показываем, что пространственная выдержанность и сохранение величины НI в современных осадках МЛ связаны с ведущим вкладом гетерогенного наземного ОВ, характеризующегося высокой биогеохимической доступностью. Это отличает исследуемый район от других арктических акваторий, где по мере удаления от берега отмечается устойчивый рост значения НI в связи с увеличением вклада автохтонного ОВ, что позволяет четко отслеживать усиление морского сигнала.

В соотношении параметров $\delta^{13}\text{C}$ и НI/OI наблюдаются значительные отклонения от линейной зависимости, характерной для консервативного геохимического режима морских акваторий. Терригенный материал в осадках губы Буор-Хая характеризуется наиболее легким изотопным составом и повышенным соотношением НI/OI, что является отличительной особенностью ОВ ледового комплекса, который является основным источником ОВ в данном районе. Для ОВ, накопленного в глубоководных осадках континентального склона МЛ, напротив, отмечается относительно низкое содержание водорода и высокая доля кислородсодержащих соединений, что свидетельствует о значительной диагенетической преобразованности ОВ. При этом линейная зависимость сохраняется в северной части шельфа МЛ, что, предположительно, свидетельствует о локальном повышении уровня первичной продуктивности, а также о возможном вкладе слабоокисленного ОВ, поступающего с продуктами разрушения берегового комплекса Новосибирских островов, тогда как в более глубоководных районах содержание свежесинтезированного ОВ в осадках снижается, и доминирующим процессом, вероятно, становится микробальное окисление и минерализация рассеянного ОВ.

Статья подготовлена в рамках проекта Российского научного фонда № 21-77-00075.

Авторы признательны доктору геолого-минералогических наук, профессору И.В. Гончарову за ценные замечания и рекомендации при подготовке данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Arctic is now warming four times as fast as the rest of the globe / P. Jacobs, N.J.L. Lenssen, G.A. Schmidt, R.A. Rohde // AGU Fall Meeting. – December 2021. – A13E-02.
2. The Arctic has warmed nearly four times faster than the globe since 1979 / M. Rantanen, A.Y. Karpechko, A. Lipponen, K. Nordling, O. Hyvärinen, K. Ruosteenoja, T. Vihma, A. Laaksonen // Communications Earth & Environment. – 2022. – V. 3. – 168.
3. IPCC, 2007: Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change / Core Writing Team, Eds. R.K. Pachauri, A. Reisinger. – Geneva, Switzerland: IPCC, 2007. – 104 p.
4. IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change / Core Writing Team, Eds. R.K. Pachauri, L.A. Meyer. – Geneva, Switzerland: IPCC, 2014. – 151 p.
5. Семилетов И.П. Разрушение мерзлых пород побережья как важный фактор в биогеохимии шельфовых вод Арктики // Доклады Академии наук. – 1999. – Т. 368. – С. 679–682.
6. Organic matter composition and greenhouse gas production of thawing subsea permafrost in the Laptev Sea / B. Wild, N. Shakhova, O. Dudarev, A. Ruban, D. Kosmach, V. Tumskey, T. Tesi, H. Grimm, I. Nybom, F. Matsubara, H. Alexanderson, M. Jakobsson, A. Mazurov, I. Semiletov, Ö. Gustafsson // Nature Communications. – 2022. – V. 13. – 5057.
7. Organic matter characteristics of a rapidly eroding permafrost cliff in NE Siberia (Lena Delta, Laptev Sea region) / C. Haugk, L.L. Jongejans, K. Mangelsdorf, M. Fuchs, O. Ogneva, J. Palmtag, G. Mollenhauer, P.J. Mann, P.P. Overduin, G. Grosse, T. Sanders, R.E. Tuerena, L. Schirrmeister, S. Wetterich, A. Kizyakov, C. Karger, J. Strauss // Biogeosciences. – 2022. – V. 19. – P. 2079–2094.
8. Acidification of East Siberian Arctic Shelf waters through addition of freshwater and terrestrial carbon / I. Semiletov, I. Pipko, Ö. Gustafsson, L.G. Anderson, V. Sergienko, S. Pugach, O. Dudarev, A. Charkin, A. Gukov, L. Bröder, A. Andersson, E. Spivak, N. Shakhova // Nature Geoscience. – 2016. – V. 9. – P. 361–365.
9. Rapid CO₂ release from eroding permafrost in seawater / G. Tanski, D. Wagner, C. Knoblauch, M. Fritz, T. Sachs, H. Lantuit // Geophysical Research Letters. – 2019. – V. 46. – № 20. – P. 11244–11252.
10. Rivers across the Siberian Arctic unearth the patterns of carbon release from thawing permafrost / B. Wild, A. Andersson, L. Bröder, J. Vonk, G. Hugelius, J.W. McClelland, W. Song, P.A. Raymond, Ö. Gustafsson // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2019. – V. 116. – P. 10280–10285.
11. Activation of old carbon by erosion of coastal and subsea permafrost in Arctic Siberia / J.E. Vonk, L. Sánchez-García, B.E. van Dongen, V. Alling, D. Kosmach, A. Charkin, I.P. Semiletov, O.V. Dudarev, N.E. Shakhova, P. Roos, T.I. Eglinton, A. Andersson, Ö. Gustafsson // Nature. – 2012. – V. 489. – P. 137–140.
12. Sakshaug E. Primary and secondary production in the Arctic Seas // The Organic Carbon Cycle in the Arctic Ocean / Ed. by R. Stein, R. Macdonald. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2004. – P. 57–81.
13. Nitishinsky M., Anderson L.G., Hölemann J.A. Inorganic carbon and nutrient fluxes on the Arctic Shelf // Continental Shelf Research. – 2007. – V. 27. – Iss. 10–11. – P. 1584–1599.
14. Around one third of current Arctic Ocean primary production sustained by rivers and coastal erosion / J. Terhaar, R. Lauerwald, P. Regnier, N. Gruber, L. Bopp // Nature Communications. – 2021. – V. 12. – 169.
15. Dissolved oxygen, silicon, phosphorous and suspended matter concentrations during the spring breakup of the Lena River / S. Pivovarov, J. Hölemann, H. Kassens, M. Antonow, I. Dmitrenko // Land–Ocean Systems in the Siberian Arctic: Dynamics and History / Eds. H. Kassens, H.A. Bauch, I. Dmitrenko, H. Eicken, H.-W. Hubberten, M. Melles, J. Thiede, L. Timokhov. – Berlin: Springer, 1999. – P. 251–264.
16. On carbon transport and fate in the East Siberian Arctic land–shelf–atmosphere system / I. Semiletov, N. Shakhova, V. Sergienko, I. Pipko, O. Dudarev // Environmental Research Letters. – 2012. – V. 7. – № 1. – 015201.
17. Bourgeois S., Archambault P., Witte U. Organic matter remineralization in marine sediments: a Pan-Arctic synthesis // Global Biogeochemical Cycles. – 2017. – V. 31. – № 1. – P. 190–213.
18. The East Siberian Sea as a transition zone between Pacific-derived waters and Arctic shelf waters / I. Semiletov, O. Dudarev, V. Luchin, A. Charkin, K.H. Shin, N. Tanaka // Geophysical Research Letters. – 2005. – V. 32. – P. 1–5.
19. Quantifying degradative loss of terrigenous organic carbon in surface sediments across the Laptev and East Siberian Sea / L. Bröder, A. Andersson, T. Tesi, I. Semiletov, Ö. Gustafsson // Global Biogeochemical Cycles. – 2019. – V. 33. – P. 85–99.
20. Preferential burial of permafrost-derived organic carbon in Siberian-Arctic shelf waters / J.E. Vonk, I.P. Semiletov, O.V. Dudarev, T.I. Eglinton, A. Andersson, N. Shakhova, A. Charkin, B. Heim, Ö. Gustafsson // Journal of Geophysical Research: Oceans. – 2014. – V. 119. – № 12. – P. 8410–8421.
21. Matrix association effects on hydrodynamic sorting and degradation of terrestrial organic matter during cross-shelf transport in the Laptev and East Siberian shelf seas / T. Tesi, I. Semiletov, O. Dudarev, A. Andersson, Ö. Gustafsson // Journal of Geophysical Research: Biogeosciences. – 2016. – V. 121. – № 3. – P. 731–752.
22. Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitation / J.R. Disnar, B. Guillet, D. Keravis, C. Di Giovanni, D. Sebag // Organic Geochemistry. – 2003. – V. 34. – P. 327–343.
23. Monitoring organic matter dynamics in soil profiles by ‘Rock Eval pyrolysis’: bulk characterization and quantification of degradation / D. Sebag, J.R. Disnar, B. Guillet, C. Di Giovanni, E.P. Verrecchia, A. Durand // European Journal of Soil Science. – 2006. – V. 57. – P. 344–355.
24. Диагенетическая трансформация органического вещества голоценовых осадков Черного моря по данным пиролиза / В.Н. Меленевский, С.В. Сараев, Е.А. Костырева, В.А. Каширцев // Геология и геофизика. – 2017. – Т. 58. – № 2. – С. 273–289.
25. Меленевский В.Н., Леонова Г.А., Коньшев А.С. Результаты исследования органического вещества современных осадков озера Белое (Западная Сибирь) по данным пиролитических методов // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52. – № 6. – С. 751–762.
26. Composition of sedimentary organic matter across the Laptev Sea Shelf: evidences from Rock-Eval parameters and molecular indicators / E. Gershelis, A. Grinko, I. Oberemok, E. Klevantseva, N. Poltavskaya, A. Ruban, D. Chernykh, A. Leonov, N. Guseva, I. Semiletov // Water. – 2020. – V. 12. – P. 3511.
27. Характерные особенности молекулярного состава органического вещества осадков моря Лаптевых в районах аномального выброса метана / А.А. Гринько, И.В. Гончаров, Н.Е. Шахова, О. Густафссон, Н.В. Обласов, Е.А. Романкевич, А.Г. Зарубин, Р.С. Кашапов, Е.В. Гершелис, О.В. Дударев, А.К. Мазуров, И.П. Семилетов // Геология и геофизика. – 2020. – Т. 61. – № 4. – С. 560–585.
28. Fate of terrigenous organic matter across the Laptev Sea from the mouth of the Lena River to the deep sea of the Arctic interior / L. Bröder, T. Tesi, J. A. Salvadó, I. Semiletov, O. Dudarev, Ö. Gustafsson // Biogeosciences. – 2016. – V. 13. – P. 5003–5019.
29. Contrasting composition of terrigenous organic matter in the dissolved, particulate and sedimentary organic carbon pools on the outer East Siberian Arctic Shelf / J.A. Salvadó, T. Tesi, M. Sundbom, E. Karlsson, M. Krusá, I.P. Semiletov, E. Panova, Ö. Gustafsson // Biogeosciences. – 2016. – V. 13. – P. 6121–6138.
30. Оптические характеристики растворенного окрашенного органического вещества на Восточно-Сибирском шельфе / С.П. Пугач, И.И. Пипко, И.П. Семилетов, В.И. Сергиенко // Доклады Академии наук. – 2015. – Т. 465. – № 5. – С. 608–611.
31. Characterization of sedimentary organic matter in recent marine sediments from Hudson Bay, Canada, by Rock-Eval pyrolysis / A.A. Hare, Z.Z.A. Kuzyk, R.W. Macdonald, N. Sanei, D. Barber, G.A. Stern, F. Wang // Organic Geochemistry. – 2014. – V. 68. – P. 52–60.
32. Демидов А.Б., Шеберстов С.В., Гагарин В.И. Межгодовая изменчивость первичной продукции моря Лаптевых // Океанология. – 2020. – Т. 60. – № 1. – С. 60–73.

33. Романкевич Е.А., Ветров А.А., Пересыпкин В.И. Органическое вещество мирового океан // Геология и геофизика. – 2009. – Т. 50. – № 4. – С. 401–411.
34. Stein R., Fahl K. The Laptev Sea: distribution, sources, variability and burial of organic carbon // The Organic Carbon Cycle in the Arctic Ocean / Ed. by R. Stein, R.W. Macdonald. – Berlin: Springer-Verlag, 2004. – P. 213–236.
35. Stein R., Macdonald R.W. The organic carbon cycle in the Arctic Ocean. – Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 2004. – 363 p.
36. Characterization of Siberian Arctic coastal sediments: Implications for terrestrial organic carbon export/ L. Guo, I. Semiletov, Ö. Gustafsson, J. Ingri, P. Andersson, O. Dudarev, D. White // Global Biogeochemical Cycles. – 2004. – V. 18. – № 1. – GB1036.
37. Meyers P.A., Ishiwatari R. Lacustrine organic geochemistry – an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments // Organic Geochemistry. – 1993. – V. 20. – № 7. – P. 867–900.
38. Molecular-multiproxy assessment of land-derived organic matter degradation over extensive scales of the East Siberian Arctic Shelf Seas / F. Matsubara, B. Wild, J. Martens, A. Andersson, R. Wennström, L. Bröder, O. Dudarev, I. Semiletov, Ö. Gustafsson // Global Biogeochemical Cycles. – 2022. – V. 36. – № 12. – e2022GB007428
39. Гончаров И.В. Геохимия нефтей Западной Сибири. – М.: Недра, 1987. – 181 с.
40. Degens E. Biogeochemistry of stable carbon isotopes // Organic Geochemistry / Eds. G. Eglinton, M.T.J. Murphy. – Heidelberg, New York: Springer, 2004. – P. 304–329.
41. Galimov E.M. The pattern of $d^{13}C_{org}$ versus HI/OI relation in recent sediments as an indicator of geochemical regime in marine basins: comparison of the Black Sea, Kara Sea, and Cariaco Trench // Chemical Geology. – 2004. – V. 204. – P. 287–301.
42. $\delta^{13}C$ and δD compositions of n-alkanes from modern angiosperms and conifers: An experimental set up in central Washington State, USA / N. Pedentchouk, W. Sumner, B. Tipple, M. Pagani // Organic Geochemistry. – 2008. – V. 39. – P. 1066–1071.

Поступила: 15.02.2023 г.

Прошла рецензирование: 10.03.2023 г.

Информация об авторах

Гершелис Е.В., кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Рубан А.С., кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Черных Д.В., кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории акустической океанографии, Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН; старший научный сотрудник лаборатории комплексных исследований Арктической системы «суша–шельф» Национального исследовательского Томского государственного университета.

Полтавская Н.А., аспирант, ассистент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Семилетов И.П., член-корреспондент РАН, доктор географических наук, заведующий лабораторией арктических исследований Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН; заведующий лабораторией комплексных исследований Арктической системы «суша–шельф» Национального исследовательского Томского государственного университета; профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 551.35

ORGANIC CARBON IN SURFACE SEDIMENTS OF LAPTEV SEA AND EAST SIBERIAN SEA: OBSERVATION OF PYROLYSIS DATA

Elena V. Gershelis¹,
elenapanova@tpu.ru

Alexey S. Ruban¹,
ruban@tpu.ru

Denis V. Chernykh^{2,3},
denis.chernykh.vl@gmail.com

Natalina A. Poltavskaya¹,
geoikigai@tpu.ru

Igor P. Semiletov^{2,3,1},
ipsemiletov@alaska.edu

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

² Pacific Oceanological Institute, Russian Academy of Sciences,
43, Baltiyskaya street, Vladivostok, 690041, Russia.

³ National Research Tomsk State University,
36, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

Ongoing global warming accelerates release of relict terrigenous organic carbon from permafrost onto the Arctic shelf waters. When transported in the land-sea system, it can further be accumulated in bottom sediments in the shelf or deep-sea zone and undergo degradation and remineralization, which leads to critical environmental consequences. This study aims at assessing the sources and degradation degree of terrigenous organic matter in the surface sediments of the Eastern Arctic seas. Within this study, marine bottom sediments taken from the surface horizon (0–10 cm) were investigated. Sampling was carried out during the 2011–2019 marine research expeditions. Lateral consistency of hydrogen index values in modern marine sediments on the Eastern Arctic shelf (mainly in the Laptev Sea) is associated with the great contribution of heterogeneous biolabile terrestrial organic matter, in contrast to other Arctic waters, where growing hydrogen index values are associated with the consistently growing contribution of autochthonous organic matter with increasing distance from the coast. While considering the $\delta^{13}\text{C}$ and HI/OI correlation, there are also significant deviations from the linear dependence which usually indicates a conservative marine geochemical regime. Sediments of the Buor-Khaya Bay are characterized by an increased HI/OI values in contrast to the deep-water sediments of the continental slope which shows lower hydrogen content and a higher proportion of oxygen-containing compounds, indicating a strong transformation of organic matter. These findings confirm a key role of terrigenous supply in specific biogeochemical conditions in the studied area and reveal that geochemical indicators of immature organic matter sources in the Eastern Arctic seas should be interpreted differently from other Arctic continental margins.

Key words:

Bottom sediments, organic matter, hydrocarbons, organic carbon isotopic composition, Arctic, Laptev Sea, East Siberian Sea.

The research was financially supported by the Russian Science Foundation (project no. 21-77-00075).

The authors are grateful to I.V. Goncharov, Dr. S., professor, for insightful comments and recommendations while preparing the paper.

REFERENCES

- Jacobs P., Lenssen N. J. L., Schmidt G. A., Rohde R. A. The Arctic is now warming four times as fast as the rest of the globe. *AGU Fall Meeting*, December 2021, A13E-02.
- Rantanen M., Karpechko A.Y., Lipponen A., Nordling K., Hyvärinen O., Ruosteenoja K., Vihma T., Laaksonen A. The Arctic has warmed nearly four times faster than the globe since 1979. *Communications Earth & Environment*, 2022, vol. 3, 168.
- IPCC, 2007: *Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Core Writing Team, Eds. R.K. Pachauri, A. Reisinger. Geneva, Switzerland, 2007. 104 p.
- IPCC, 2014: *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Core Writing Team, Eds. R.K. Pachauri, L.A. Meyer. Geneva, Switzerland, 2014. 151 p.
- Semiletov I.P. Destruction of the coastal permafrost ground as an important factor in biogeochemistry of the Arctic Shelf waters. *Transactions (Doklady) Russian Academy of Science*, 1999, vol. 368, no.5, pp. 679–682. In Rus.
- Wild B., Shakhova N.E., Dudarev O.V., Ruban A.S., Kosmach D.A., Tumskoy V.E., Tesi T., Grimm H., Nybom I., Matsubara F., Alexanderson H., Jakobsson M., Mazurov A., Semiletov I.P., Gustafsson Ö. Organic matter composition and greenhouse gas production of thawing subsea permafrost in the Laptev Sea. *Nature Communications*, 2022, vol. 13, 5057.
- Haugk C., Jongejans L.L., Mangelsdorf K., Fuchs M., Ogneva O., Palmtag J., Mollenhauer G., Mann P.J., Overduin P.P., Grosse G., Sanders T., Tuerena R.E., Schirmer L., Wetterich S., Kizyakov A., Karger C., Strauss J. Organic matter characteristics of a

- rapidly eroding permafrost cliff in NE Siberia (Lena Delta, Laptev Sea region). *Biogeosciences*, 2022, vol. 19, pp. 2079–2094.
8. 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 Geoscience*, 2016, vol. 9, pp. 361–365.
 9. Tanski G., Wagner D., Knoblauch C., Fritz M., Sachs T., Lantuit H. Rapid CO₂ release from eroding permafrost in seawater. *Geophysical Research Letters*, 2019, vol. 46, no. 20, pp. 11244–11252.
 10. Wild B., Andersson A., Bröder L., Vonk J., Hugelius G., McClelland J.W., Song W., Raymond P.A., Gustafsson Ö. Rivers across the Siberian Arctic unearth the patterns of carbon release from thawing permafrost. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2019, vol. 116, pp. 10280–10285.
 11. 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, vol. 489, pp. 137–140.
 12. Sakshaug E. Primary and secondary production in the Arctic Seas. *The Organic Carbon Cycle in the Arctic Ocean*. Eds. R. Stein, R. Macdonald. Berlin, Heidelberg, Springer, 2004. pp. 57–81.
 13. Nitishinsky M., Anderson L. G., Hölemann J. A. Inorganic carbon and nutrient fluxes on the Arctic Shelf. *Continental Shelf Research*, 2007, vol. 27, Iss. 10–11, pp. 1584–1599.
 14. Terhaar J., Lauerwald R., Regnier P., Gruber N., Bopp L. Around one third of current Arctic Ocean primary production sustained by rivers and coastal erosion. *Nature Communications*, 2021, vol. 12, 169.
 15. Pivovarov S., Hölemann J., Kassens H., Antonow M., Dmitrenko I. Dissolved oxygen, silicon, phosphorous and suspended matter concentrations during the spring breakup of the Lena River. In: *Land–Ocean Systems in the Siberian Arctic: Dynamics and History*. Eds. H. Kassens, H.A. Bauch, I. Dmitrenko, H. Eicken, H.-W. Hubberten, M. Melles, J. Thiede, L. Timokhov. Berlin, Springer, 1999. pp. 251–264.
 16. Semiletov I., Shakhova N., Sergienko V., Pipko I., Dudarev O. On carbon transport and fate in the East Siberian Arctic land–shelf–atmosphere system. *Environmental Research Letters*, 2012, vol. 7, no. 1, 015201.
 17. Bourgeois S., Archambault P., Witte U. Organic matter remineralization in marine sediments: A Pan-Arctic synthesis. *Global Biogeochemical Cycles*, 2017, vol. 31, no. 1, pp. 190–213.
 18. Semiletov I., Dudarev O., Luchin V., Charkin A., Shin K.H., Tanaka N. The East Siberian Sea as a transition zone between Pacific-derived waters and Arctic shelf waters. *Geophysical Research Letters*, 2005, vol. 32, pp. 1–5.
 19. Bröder L., Andersson A., Tesi T., Semiletov I., Gustafsson Ö. Quantifying degradative loss of terrigenous organic carbon in surface sediments across the Laptev and East Siberian Sea. *Global Biogeochemical Cycles*, 2019, vol. 33, pp. 85–99.
 20. Vonk J.E., Semiletov I.P., Dudarev O., Eglinton T.I., Andersson A., Shakhova N., Charkin A., Heim B., Gustafsson Ö. Preferential burial of permafrost-derived organic carbon in Siberian-Arctic shelf waters. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2014, vol. 119, no. 12, pp. 8410–8421.
 21. 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, vol. 121, no. 3, pp. 731–752.
 22. Disnar J.R., Guillet B., Keravis D., Di Giovanni C., Sebag D. Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitation. *Organic Geochemistry*, 2003, vol. 34, pp. 327–343.
 23. Sebag D., Disnar J.R., Guillet B., Di Giovanni C., Verrecchia E.P., Durand A. Monitoring organic matter dynamics in soil profiles by ‘Rock Eval pyrolysis’: bulk characterization and quantification of degradation. *European Journal of Soil Science*, 2006, vol. 57, pp. 344–355.
 24. Melenevskii V.N., Saraev S.V., Kostyreva E.A., Kashirtsev V.A. Diagenetic transformation of organic matter of the Holocene Black sea sediments according to pyrolysis data. *Russian Geology and Geophysics*, 2017, vol. 58, no. 2, pp. 273–289.
 25. Melenevskii V.N., Leonova G.A., Konyshev A.S. The organic matter of the recent sediments of lake Beloe (West Siberia) (from data of pyrolytic studies). *Russian Geology and Geophysics*, 2011, vol. 52, no. 6, pp. 751–762.
 26. Gershelis E., Grinko F., Oberemok I., Klevantseva E., Poltavskaya N., Ruban A., Chernykh D., Leonov A., Guseva N., Semiletov I. Composition of sedimentary organic matter across the Laptev Sea Shelf: evidences from Rock-Eval parameters and molecular indicators. *Water*, 2020, vol. 12, pp. 3511.
 27. Grinko A.A., Goncharov I.V., Shakhova N.E., Gustafsson Ö., Obilov N.V., Romankevich E.A., Zarubin A.G., Kashapov R.S., Chernykh D.V., Gershelis E.V., Dudarev O.V., Mazurov A.K., Semiletov I.P. Sediment organic matter in areas of intense methane release in the Laptev Sea: characteristics of molecular composition. *Russian Geology and Geophysics*, 2020, vol. 61, no. 4, pp. 456–477.
 28. Bröder L., Tesi T., Salvadó J. A., Semiletov I., Dudarev O., 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, vol. 13, pp. 5003–5019.
 29. Salvadó J.A., Tesi T., Sundbom M., Karlsson E., Kruså 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, vol. 13, pp. 6121–6138.
 30. Pugach S.P., Pipko I.I., Semiletov I.P., Sergienko V.I. Optical characteristics of the colored dissolved organic matter on the East Siberian shelf. *Doklady Earth Sciences*, 2015, vol. 465, pp. 1293–1296.
 31. Hare A.A., Kuzyk Z.Z.A., Macdonald R.W., Sanei H., Barber D., Stern G.A., Wang F. Characterization of sedimentary organic matter in recent marine sediments from Hudson Bay, Canada, by Rock-Eval pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 2014, vol. 68, pp. 52–60.
 32. Demidov A.B., Sheberstov S.V., Gagarin V.I. Interannual variability of primary production in the Laptev Sea. *Oceanology*, 2020, vol. 60, no. 1, pp. 50–61.
 33. Romankevich E.A., Vetrov A.A., Peresypkin V.I. Organic matter of the World Ocean. *Russian Geology and Geophysics*, 2009, vol. 50, no. 4, pp. 299–307.
 34. Stein R., Fahl K. The Laptev Sea: distribution, sources, variability and burial of organic carbon. *The Organic Carbon Cycle in the Arctic Ocean*. Eds. R. Stein, R.W. Macdonald. Berlin, Springer-Verlag, 2004. pp. 213–236.
 35. Stein R., Macdonald R.W. *The Organic Carbon Cycle in the Arctic Ocean*. Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag, 2004. 363 p.
 36. Guo L., Semiletov I., Gustafsson O., Ingri J., Anderson P., Dudarev O., White D. Characterization of Siberian Arctic coastal sediments: implications for terrestrial organic carbon export. *Global Biogeochemical Cycles*, 2004, vol. 18, no. 1, GB1036.
 37. Meyers P.A., Ishiwatari R. Lacustrine organic geochemistry – an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry*, 1993, vol. 20, pp. 867–900.
 38. Matsubara F., Wild B., Martens J., Andersson A., Wennstrom L., Broder L., Dudarev O.V., Semiletov I.P., Gustafsson Ö. Molecular-multiproxy assessment of land-derived organic matter degradation over extensive scales of the East Siberian Arctic Shelf Seas. *Global Biogeochemical Cycles*, 2022, vol. 36, no. 12, e2022GB007428.
 39. Goncharov I.V. *Geochemistry of Western Siberia oils* [Geokhimiya neftey Zapadnoy Sibiri]. Moscow, Nedra Publ., 1987. 181 p.
 40. Degens E. Biogeochemistry of stable carbon isotopes. *Organic Geochemistry*. Eds. G. Eglinton, M.T.J. Murphy. Heidelberg, New York, Springer, 2004. pp. 304–329.
 41. Galimov E.M. The pattern of d¹³C_{org} versus HI/OI relation in recent sediments as an indicator of geochemical regime in marine basins: comparison of the Black Sea, Kara Sea, and Cariaco Trench. *Chemical Geology*, 2004, vol. 204, pp. 287–301.
 42. Pedentchouk N., Sumner W., Tipple B., Pagani M. δ¹³C and δ D compositions of n-alkanes from modern angiosperms and conifers: an experimental set up in central Washington State, USA. *Organic Geochemistry*, 2008, vol. 39, pp. 1066–1071.

Received: 15 February 2023.

Reviewed: 10 March 2023.

Information about the authors

Elena V. Gershelis, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Alexey S. Ruban, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Denis V. Chernykh, Cand. Sc., senior researcher, Pacific Oceanological Institute, Russian Academy of Sciences; senior researcher, National Research Tomsk State University.

Natalina A. Poltavskaya, postgraduate student, teaching assistant, National Research Tomsk Polytechnic University.

Igor P. Semiletov, corresponding member of the RAS, Dr. Sc., head of the laboratory, Pacific Oceanological Institute, Russian Academy of Sciences; head of the laboratory, National Research Tomsk State University; professor, National Research Tomsk Polytechnic University.