

На правах рукописи

ГЕРШЕЛИС ЕЛЕНА ВЛАДИМИРОВНА

**ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА
ДОННЫХ ОСАДКОВ В МОРЯХ ВОСТОЧНОЙ АРКТИКИ**

Специальность: 25.00.09 – Геохимия, геохимические методы поисков полезных
ископаемых

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Томск – 2018

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и федеральном государственном бюджетном учреждении науки Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук

Научный руководитель: доктор геолого-минералогических наук, профессор
Гончаров Иван Васильевич

Научный консультант: доктор географических наук, профессор, член-корреспондент РАН **Семилетов Игорь Петрович**

Официальные оппоненты: **Романкевич Евгений Александрович**, доктор геолого-минералогических наук, профессор, ФГБУН Институт океанологии им. П.П. Ширшова Российской академии наук, главный научный сотрудник лаборатории химии океана

Красноярова Наталья Алексеевна, кандидат геолого-минералогических наук, ФГБУН Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, заместитель директора по научной работе

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск)

Защита диссертации состоится «15» июня 2018 года в 10 часов 00 мин на заседании объединенного диссертационного совета Д 999.170.03 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», ФГБУН Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет» по адресу: Томск, пр. Ленина, 2 (строение 5), 20 корпус ТПУ, ауд. 504.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (г. Томск, ул. Белинского, 55) и на сайте <http://portal.tpu.ru:7777/council/2799/worklist>

Автореферат разослан «___» _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.г.-м.н.

Лепокурова Олеся Евгеньевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Шельф морей Восточной Арктики – уникальный природный комплекс, в последние десятилетия представляющий особый интерес для ученых при всестороннем изучении арктической климатической системы и ее беспрецедентного влияния на усиливающееся глобальное потепление. Самый широкий и мелководный шельф в Мировом океане, большая часть которого подстилается подводной мерзлотой, представляет собой не только уникальное хранилище огромного количества органического углерода в различных формах, но также является основным источником метана в атмосферу региона (Shakhova et al., 2010).

Постепенное разрушение арктической вечной мерзлоты провоцирует высвобождение значительных объемов органического углерода и вовлечение их в современный биогеохимический цикл, в результате чего вода арктических морей обогащается углекислым газом, а в атмосферу выделяется огромное количество метана (Semiletov et al., 2007; Vonk and Gustafsson, 2013, Shakhova et al., 2010 и др.). Потому в настоящее время особое значение имеет исследование природных механизмов функционирования арктической биогеохимической экосистемы на региональном уровне с применением различных методов и аналитических подходов. Органическое вещество современных донных осадков, аккумулирующее гетерогенные сигналы различных процессов транспорта и трансформации углерода, является индикатором уникальных региональных особенностей седиментогенеза и диагенеза осадков. Использование наборов высокоточных молекулярных и изотопных инструментов позволяет получить важную информацию о вкладе аллохтонной и автохтонной компоненты в состав органического вещества, уточнить особенности его распределения, в том числе в зонах документированной активной разгрузки восходящих газовых флюидов, и, таким образом, внести вклад в понимание отдельных элементов современного арктического цикла углерода.

Целесообразность таких исследований обусловлена и прикладным значением. Успешный опыт применения морских геохимических поисковых технологий зарубежными компаниями (Мексиканский залив, Южно-Китайское море, Охотское море и др.) в настоящее время обуславливает повышенный интерес и отечественных недропользователей к расширению программы геохимических исследований в полярных широтах, а именно морях Восточной Арктики как наименее изученном, но высокоперспективном арктическом регионе. Очевидно, что получение новых данных о геохимических особенностях органического вещества донных осадков, идентификации возможных источников углеводородов в поверхностном слое и изучение процессов, ответственных за формирование общей геохимической картины региона, являются необходимыми этапами исследований арктической экосистемы с позиции нефтегазопромышленной геохимии.

Цель работы: изучение геохимических особенностей органической компоненты современных донных осадков в морях Восточной Арктики.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

(1) изучить особенности литологической структуры донных осадков в море Лаптевых и Восточно-Сибирском море и выявить взаимосвязь с содержанием в них

органического углерода; (2) исследовать изотопный состав органического углерода донных осадков моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря; (3) исследовать молекулярный и изотопный состав органической компоненты донных осадков в зонах документированной разгрузки газового флюида и определить основные факторы, контролирующие ее состав; (4) исследовать изотопный состав углерода и водорода метана, выделенного из донных осадков; (5) определить информативные геохимические особенности органического вещества донных осадков для установления генезиса флюида.

Фактический материал и методы исследования. Фактическим материалом для исследования послужили 120 образцов донных осадков, отобранных на шельфе морей Восточной Арктики во время совместных научно-исследовательских экспедиций, организованных и выполненных Международной научно-образовательной лабораторией углерода арктических морей ТПУ и Лабораторией арктических исследований ТОИ ДВО РАН.

Отбор донных осадков проводился дночерпателем Van Veen, (поверхностный слой), а также корером «GEMAX» и установкой разведочного бурения «УРБ-4Т» (керны).

В пробах донных осадков анализировались:

– молекулярный состав экстрактов. Анализы выполнялись методом хромато-масс-спектрометрии на приборе SCIION 436 GC TQ, "Bruker");

– содержание органического и минерального углерода, а также количество летучих соединений («Rock-Eval 6 Turbo», VINCI Technologies);

– изотопный состав органического углерода ($\delta^{13}\text{C}$) на изотопном масс-спектрометре «Delta V Advantage», «Thermo Fisher Scientific»;

– компонентный состав газовых флюидов и изотопный состав углерода и водорода метана. Газохроматографический анализ выполнялся на хроматографе Кристалл 5000, оборудованном модулем ПИД-ДТП. Определение изотопных составов углерода и водорода проводили методом GC-C-IRMS на изотопном масс-спектрометре DELTA V ADVANTAGE (Thermo Fisher Scientific, США), к которому через интерфейсный блок ConFlo IV присоединялся газовый хроматограф TRACE GC ULTRA, оборудованный блоком GC Isolink;

– гранулометрический состав частиц с помощью лазерного дифракционного анализатора «Mastersizer 3000» в геологической лаборатории Стокгольмского университета, а также с использованием лазерного дифракционного анализатора «Analysette 22 Fritsch» в лаборатории арктических исследований ТОИ ДВО РАН;

– удельная площадь поверхности с помощью автоматического анализатора удельной поверхности и пористости Gemini VII с применением стандартного метода БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера).

Анализы выполнялись в международной научно-образовательной лаборатории изучения углерода арктических морей ТПУ, в лаборатории геохимии и пластовых нефтей ОАО «ТомскНИПИнефть», в лаборатории арктических исследований ТОИ ДВО РАН, а также в лабораториях департамента наук об окружающей среде и аналитической химии Стокгольмского университета.

Основные защищаемые положения.

1. На основании набора молекулярных и изотопных параметров установлена полигенетичность органической компоненты донных осадков лаптевоморского полигона с преобладанием терригенного вклада, обусловленного региональной морфологией. Повышение относительной концентрации гопаноидов непосредственно в точках газопроявлений свидетельствует о возможном локальном развитии колоний метанотрофов. Идентифицированные в экстрактах соединения, нетипичные для современных донных осадков, могут быть использованы в качестве маркеров нефтидогенных углеводородов.
2. Состав насыщенных углеводородов в разрезе современных осадков в районе Быковского полуострова (Ивашкина лагуна) указывает на доминирование вклада высшей наземной растительности при накоплении органического вещества.
3. Изотопный состав углерода и водорода метана, извлеченного из донных осадков в северной части моря Лаптевых, указывает на преимущественно микробиальную природу флюида. Предположительно, основным источником биогенного метана в данном районе могут считаться дестабилизированные газгидратные залежи. Тем не менее, широкий разброс значений $\delta^{13}\text{C}$ (от -65 до -103 ‰) и δD (от -200 до 350 ‰) указывает на возможность смешения флюидов с различным генезисом.

Научная новизна. Установлена взаимосвязь литологических характеристик и содержания органического углерода на обширной территории Восточно-Сибирского шельфа с применением дополнительного параметра – удельной площади поверхности зерен осадка, как одного из ключевых факторов, контролирующих его сорбционную способность.

В современных донных осадках детально исследованы особенности состава органической компоненты для представительного лаптевоморского полигона – района документированной разгрузки газовых флюидов. На основании комплексного анализа массива геохимических данных выявлены основные источники органического вещества в исследуемом районе, а также установлены некоторые признаки возможной миграции углеводородов из нижележащих глубинных толщ в районе активной газовой разгрузки. Проведённый изотопный анализ углерода и водорода метана, извлечённого из донных осадков северного полигона моря Лаптевых, указал на преимущественно микробиальную природу газа.

Теоретическая и практическая значимость работы. Установленные автором геохимические особенности донных осадков в морях Восточной Арктики, в том числе определение молекулярного и изотопного состава углеводородных соединений (в особенности, на полигонах моря Лаптевых), уточняют региональные закономерности седиментации и распределения органического вещества, вносят вклад в установление источников органического вещества в зонах разгрузки газовых флюидов и на сопредельных территориях. Результаты исследования также представляют практический интерес для решения прикладных задач нефтегазопромышленной геохимии на шельфе Восточной Арктики.

Апробация работы. По теме диссертации опубликовано 15 работ, в том числе 2 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК, и 3 статьи в журналах первого квартала, индексируемых базами данных Scopus и Web of Science.

Результаты исследований были представлены на российских и международных конференциях и форумах: AGU Fall Meeting (США, г. Сан-Франциско, 2015), XIX, XX, XXI Международных научных симпозиумах студентов, аспирантов и молодых ученых имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2015-2017 гг.), Международной научной конференции «Наука будущего» (Казань, 2016), Первом международном конгрессе Университете Арктики (Санкт-Петербург, 2016), X Международной научной конференции «Геология в развивающемся мире (Пермь, 2017), Международном форуме, посвященном изучению биогеохимических последствий деградации вечной мерзлоты в Северном Ледовитом океане (Томск, 2016), IX, X Всероссийских научных молодежных конференциях с международным участием с элементами научной школы имени профессора М.К. Коровина «Творчество юных – шаг в успешное будущее» (Томск, 2016-2017). Также результаты исследований докладывались на научных семинарах кафедры геологии и разведки полезных ископаемых и межкафедральных семинарах ТПУ и лаборатории арктических исследований ТОИ ДВО РАН.

В период подготовки диссертации автор принимала участие в выполнении работ по мегагранту Правительства Российской Федерации (грант №14 Z50.31.0012) и гранту Российского научного фонда (грант №15-17-20032). Исследования автора также поддержаны грантом РФФИ (грант № 18-35-00572 мол_а).

Личный вклад автора. При участии автора были получены и обработаны результаты гранулометрического, хромато-масс-спектрометрического, пиролитического, изотопного анализов органического вещества донных осадков, а также анализа удельной площади поверхности зерен, как одного из факторов, определяющих их сорбционную способность.

В период 2014-18 гг. автор принимала участие в научно-исследовательской экспедиции, а также прошла несколько стажировок в лаборатории геохимии и пластовых нефтей ОАО «ТомскНИПИнефть» и в лабораториях департамента наук об окружающей среде и аналитической химии Стокгольмского университета, где была получена значительная часть представленных в работе результатов. Обработка полученных и ранее опубликованных данных, их сопоставление и интерпретация, а также формулировка защищаемых положений и выводов выполнены лично автором.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 143 страницах машинописного текста, состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 230 источников, содержит 36 рисунков и 9 таблиц.

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи, приведены основные результаты, представлена научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также обозначены апробация работы и личный вклад автора. В **первой главе** диссертации приведен краткий обзор истории исследования донных осадков в арктических морях. Во **второй главе** представлена общая характеристика органического вещества донных осадков арктических морей.

Третья глава посвящена краткому обзору района исследований. **Четвертая глава** содержит информацию о фактическом материале исследования, точках отбора проб, методиках пробоотбора, пробоподготовки и лабораторного анализа материала. Ключевая **пятая глава** посвящена результатам исследования органического вещества донных осадков. В **заключении** приводятся основные выводы по диссертационной работе.

Благодарности. Автор искренне благодарит своего научного руководителя д.г.-м.н., профессора Гончарова Ивана Васильевича за всестороннюю помощь и поддержку при написании диссертации. Глубокую признательность автор выражает д.г.-м.н., профессору Мазурову Алексею Карповичу за неоценимую поддержку и заботу на всех этапах подготовки работы. Автор искренне благодарен научному сотруднику МНОЛ ИУАМ к.х.н. Гринько А.А. и заведующему сектором изотопной масс-спектрометрии ОАО «ТомскНИПИнефть» к.х.н. Векличу М.А за обучение методам аналитической работы и интерпретации результатов. Автор также глубоко признателен ведущему научному сотруднику МНОЛ ИУАМ д.г.-м.н. Шаховой Н.Е. Благодарность за поддержку автор выражает также сотрудникам кафедры ГРПИ д.г.-м.н. Ворошилову В.Г., к.г.-м.н. Перевертайло Т.Г., к.г.-м.н. Недоливко Н.М., Рубану А.С.; сотрудникам лаборатории арктических исследований ТОИ ДВО РАН, а именно д.г.-м.н. Дудареву О.В., к.г.н. Пугач С.П., к.г.н. Пипко И.И., Щербаковой К.П. Особую благодарность автор выражает своему научному консультанту, руководителю международной лаборатории изучения углерода арктических морей ТПУ д.г.н., профессору, члену-корреспонденту РАН Семилетову Игорю Петровичу за ключевую роль в развитии арктических исследований в ТПУ и всестороннюю личную поддержку автора.

ОБОСНОВАНИЕ ЗАЩИЩАЕМЫХ ПОЛОЖЕНИЙ

Зональность геохимических особенностей донных осадков на шельфе морей Восточной Арктики контролируется совокупностью факторов, среди которых ключевую роль играют географическое положение региона и его особый седиментационный режим (рис.1).

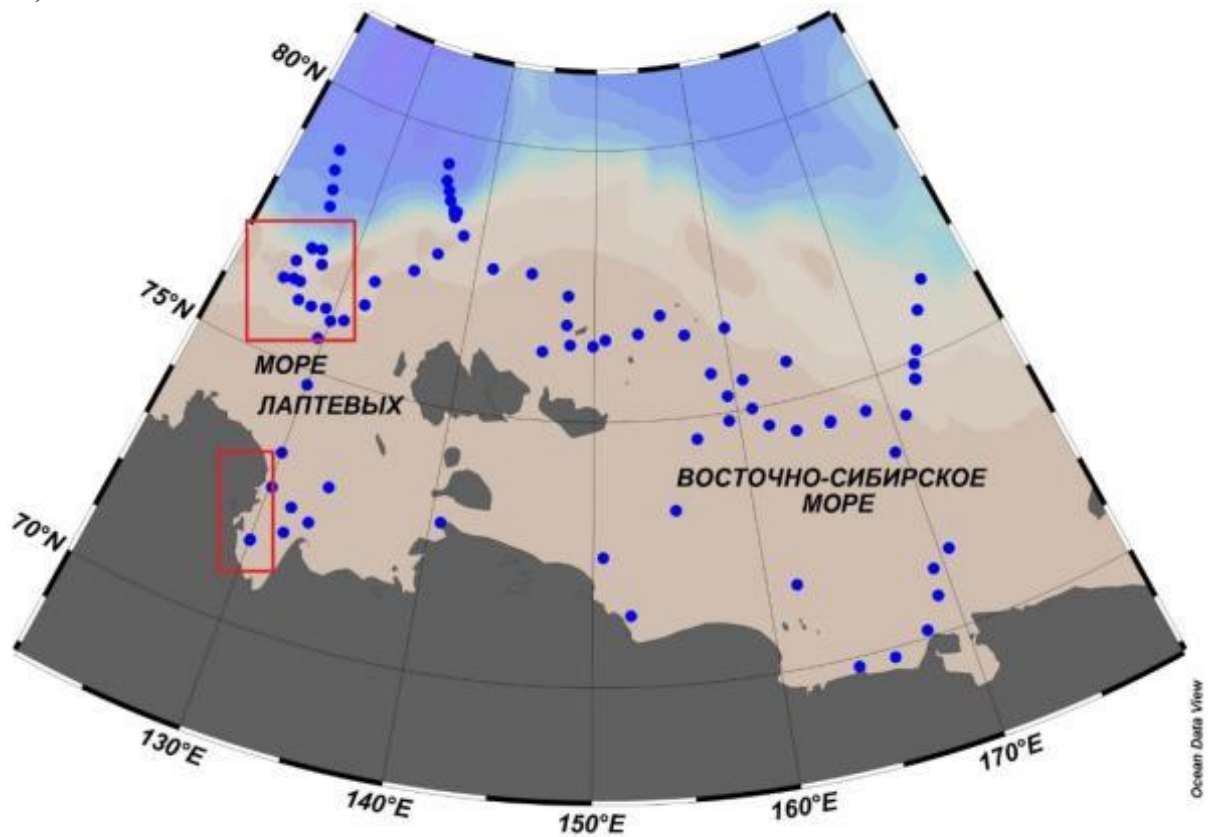
Для информации о происходящих в настоящее время седиментационных процессах в изучаемом районе, а также для установления взаимосвязи литологических характеристик донных осадков и содержания органического углерода, были определены их гранулометрический состав, удельная площадь поверхности зерен (как один из ключевых факторов, определяющих сорбционную способность осадков), и уточнены средние содержания и изотопный состав органического углерода на обширной части Восточно-Сибирского шельфа.

На основе полученных данных были сделаны следующие выводы:

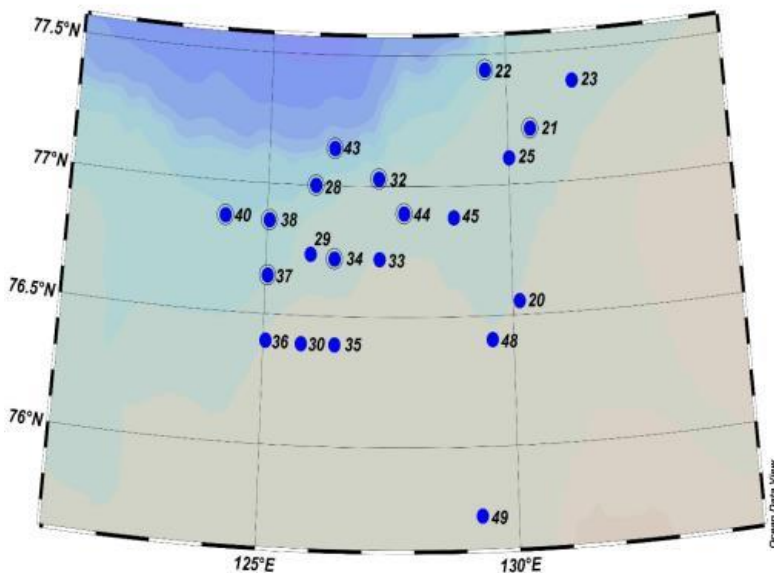
- Сохранение выдержанности дисперсной структуры донных осадков на внутренней и внешней частях шельфа моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря практически повсеместно свидетельствует об устойчивой «подледной» обстановке осадконакопления (рис. 2);
- Отчётливо выделяются аazonальные песчаные области к северу от Новосибирских островов и в северной части моря Лаптевых ($D_{50} > 60$ мкм).

Примечательно, что последняя пространственно совпадает с районом активной разгрузки газовых флюидов, задокументированной у Шаховой и др. (Shakhova et al., 2015);

а)



б)



в)

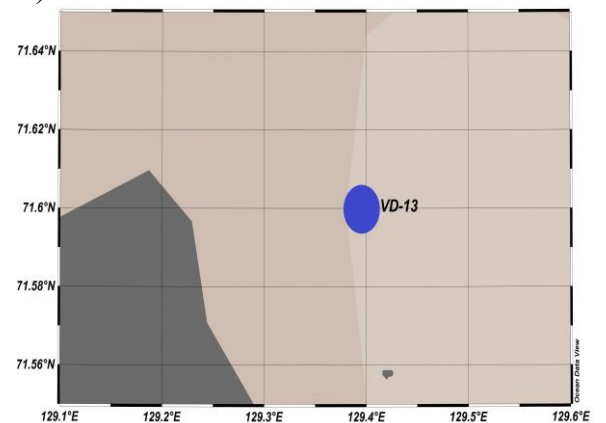


Рисунок 1 – а) Район исследований и расположение океанографических станций; б) Лаптевоморский полигон (на выделенных станциях была отмечена наиболее интенсивная разгрузка газовых флюидов); в) станция отбора керна VD-13

- К формированию донных осадков неоднородного гранулометрического состава, предположительно, привело совокупное действие нескольких факторов: в их числе может быть и интенсивный вынос дисперсного материала газовыми потоками, и процессы современной и палеозакрации, и эрозия ледового комплекса близлежащих побережий;

D_{50} , мкм

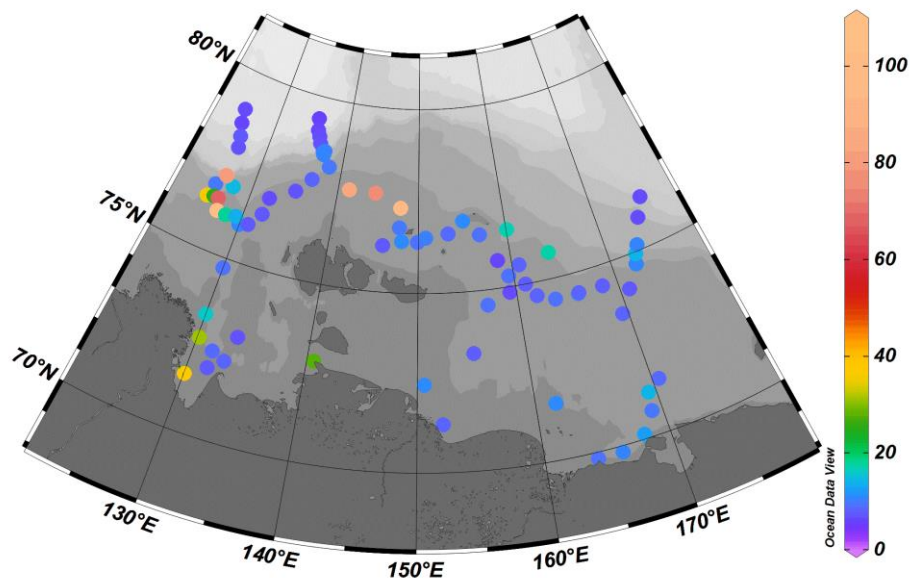


Рисунок 2 – Распределение донных осадков по медианному размеру зерен, мкм

- Увеличение концентрации $C_{орг}$ до $2,2 \text{ мг}C_{орг}$ на м^2 площади поверхности осадка, наблюдаемое в районе авандельты реки Лена, является результатом интенсивного поступления наземного органического вещества в результате береговой эрозии и экспорта речного стока, а также седиментации в условиях пониженного содержания кислорода в придонных водах (рис. 3);

$C_{орг}/\text{Су}d$, $\text{мг}C_{орг}/\text{м}^2$

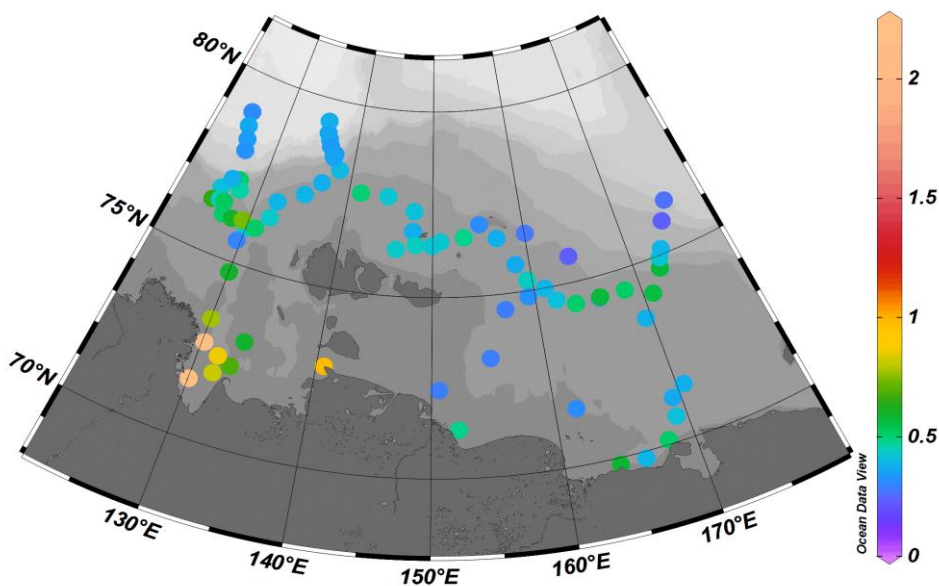


Рисунок 3 – Распределение величины загрузки органическим углеродом донных осадков, $\text{мг}C_{орг}/\text{м}^2$

- Сравнение данных по изотопному составу углерода ($\delta^{13}\text{C}$, ‰) и параметру $C_{\text{орг}}/S_{\text{уд}}$ позволяет отметить тенденцию относительно равномерного замещения терригенного органического углерода морским веществом с увеличением расстояния от берега. В восточной части региона, на внешнем шельфе Восточно-Сибирского моря, наблюдается заметно более интенсивное «утяжеление» изотопного состава углерода, что может объясняться прямым влиянием тихоокеанских вод (Semiletov et al., 2005; Anderson et al., 2011).

Учитывая вышеизложенное, для дальнейших детальных геохимических исследований были выбраны два представительных полигона: северная часть моря Лаптевых и район, прилежащий к авандельте реки Лена.

Первое защищаемое положение

На основании набора молекулярных и изотопных параметров установлена полигенетичность органической компоненты донных осадков лаптевоморского полигона с преобладанием терригенного вклада, обусловленного региональной морфологией. Повышение относительной концентрации гопаноидов непосредственно в точках газопроявлений свидетельствует о возможном локальном развитии колоний метанотрофов. Идентифицированные в экстрактах соединения, нетипичные для современных донных осадков, могут быть использованы в качестве маркеров нефтидогенных углеводородов.

(Обоснование положения приводится в 5-й главе диссертации)

В пределах лаптевоморского полигона ранее были документированы интенсивные выбросы пузырькового метана, которые контролируются состоянием подводной мерзлоты (Shakhova et al., 2015, 2017). В настоящее время вопрос генезиса восходящих газовых потоков остается дискуссионным.

Детальные органо-геохимические исследования молекулярного и изотопного состава позволяют определить источники и предполагаемые пути поступления и трансформации УВ, идентифицированных в донных осадках, что дает возможность использовать их в том числе в качестве маркеров миграционной природы восходящих флюидов.

Отметим, что среднее содержание общего органического углерода $C_{\text{орг}}$ в исследуемом районе составило 0,68%, при этом максимальные значения ($>1\%$) приурочены к восточной части полигона, что может объясняться влиянием сноса термоабразионного материала с близлежащих Новосибирских островов и экспортом терригенных осадков стоком реки Лена (рис.3). Северо-западная часть полигона, преимущественно приуроченная к континентальному склону, характеризуется уменьшением содержания $C_{\text{орг}}$ (до 0,35%).

Подобный характер распределения указывает на различие условий поставки и сохранения органического вещества в донных осадках. В целом, невысокое содержание $C_{\text{орг}}$ на всей территории полигона отражает низкую биопродуктивность моря Лаптевых, в особенности вне зоны прямого влияния речных вод, где первичная продуктивность снижается вплоть до $7 \text{ мгС/м}^3 \cdot \text{сут}$ (Романкевич и Ветров, 2001).

Изотопный состав изучаемых донных осадков варьируется в пределах от -25,5 до -23,0‰ без явных пространственных закономерностей его распределения (рис.4). Такой диапазон величин предполагает интерпретацию генезиса $C_{орг}$ с позиций смешения как терригенных, так и морских источников (Галимов и др., 1981; Semiletov et al., 2012; Vonk et al., 2012 и др.). Наиболее изотопно тяжелые значения $\delta^{13}C$ были зафиксированы в юго-западной части полигона. Органический углерод в северной части и на южной станции более других обеднен изотопом $\delta^{13}C$ (диапазон значений от -24,9 до -25,5 ‰). Последнее объясняется влиянием материкового стока и продуктов разрушения ледового комплекса, в результате смешения с которыми изотопно тяжелый сигнал $C_{орг}$ подавляется.

Результаты пиролитического исследования образцов указывают на доминирование вклада терригенной материала в состав ОВ осадков. Лишь отдельные образцы характеризуются незначительно повышенными значениями водородного индекса HI (>100), что указывает на присутствие морской компоненты в составе ОВ. Соотнесение параметров Tmax и HI также выявило бесспорное преобладание окислительных (континентальных) условий осадконакопления ОВ.

В пробах была проанализирована взаимосвязь содержания $C_{орг}$ с долей пелитовой фракции в осадках. На рисунке 4 видно, что для всей серии образцов наблюдается лишь минимальная положительная корреляция ($R^2=0,131$). Тем не менее, отчетливо выделяется группа образцов, отобранных с «активных» станций – зон, где была отмечена наиболее интенсивная разгрузка газовых флюидов. Для данной группы характерна линейная зависимость между содержанием органического углерода и пелитовой фракцией ($R^2=0,772$). Данные закономерности могут свидетельствовать о доминировании единого механизма сорбции $C_{орг}$ на поверхности частиц в активных «газовых» зонах, в то время как для «фоновых» станций характерна неустойчивая аккумуляция и сложная литодинамика среды осадконакопления.

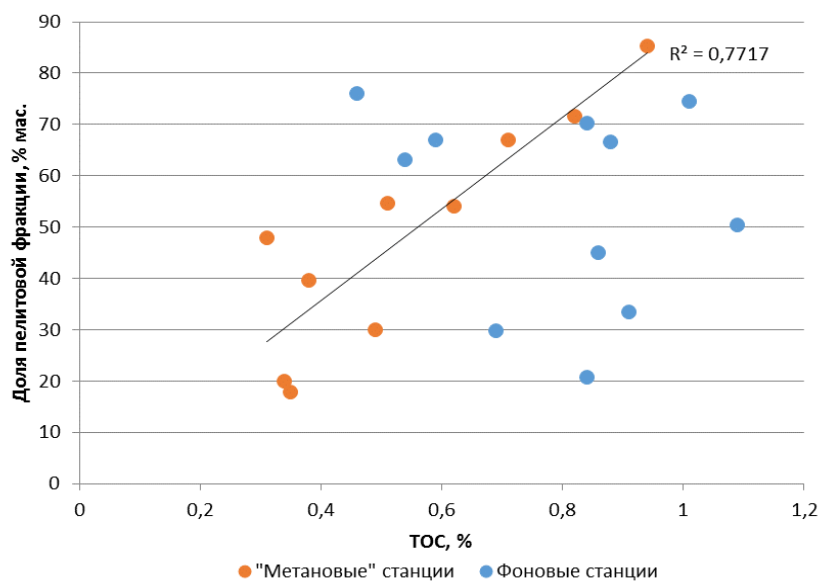


Рисунок 4 – Зависимость содержания органического углерода от доли пелитовой фракции в донных осадках лаптевоморского полигона

Соотношения групп молекулярных маркеров органического вещества позволяет определить тип биопродукта и условия его фоссилизации (Петров, 1984; Tissot, Welte, 1984). С целью выявления миграционной составляющей наиболее информативной можно считать УВ фракцию C₁₀-C₁₄, как характеризующуюся наименьшим вкладом УВ современного генезиса в случае ее наличия в поверхностных донных осадках. Тем не менее, такие алкильные радикалы могут присутствовать и в липидных оболочках бактерий, что затрудняет однозначную интерпретацию приведенных маркеров и их соотношений.

Практически для всех исследованных образцов характерно ярко выраженное присутствие высокомолекулярных n-алканов, содержащих нечетное число атомов углерода в молекуле, являющихся общепризнанными маркерами высшей наземной растительности (рис.5). Для ряда образцов отмечается бимодальное распределение с содержанием как терригенного и смешанного микробно-терригенного материала (фракция C₂₁-C₃₃), так и гидробионтного (C₁₅-C₁₉). В некоторых образцах (№25, №28, №32) фиксируется аномальное по сравнению с большинством распределение n-алканов с очевидным преобладанием низкомолекулярных гомологов и резкое уменьшение значения коэффициента ОЕР (≤ 1). Такие особенности указывают на активное поступление в осадки низкомолекулярных углеводородов (УВ), что, в свою очередь, может быть вызвано резким увеличением биопродуктивности района. Однако это не объясняет отмеченной контрастности распределений между соседними станциями (например, №32 и №44, №20 и №48), где распределение насыщенных УВ носит диаметрально противоположный характер (преобладание высокомолекулярных гомологов). Такие противоречия позволяют предположить точечный вклад нефтидогенных УВ, обеспечивающийся газовыводящими потоками, зафиксированными в исследуемом регионе.

Индекс нечетности CPI практически во всех образцах имеет высокие значения ($\gg 2$), что указывает на слабую диагенетическую преобразованность и, соответственно, маркирует постоянное поступление в осадки свежего органического материала неморского происхождения. Пониженное значение CPI отмечается только для одной станции (№44, CPI=1,91), находящейся непосредственно в зоне документированного газового выхода. Параметры Pr/C₁₇, Ph/C₁₈ подтверждают невысокую степень диагенетической трансформации, а повышенные значения Pr/Ph – преимущественно окислительную обстановку осадконакопления, то есть значительный вклад наземного органического вещества.

Маркерами терригенного притока также выступили идентифицированные во всех образцах ситостеролы (m/z 213) и холестерол (m/z 213) и небольшие количества стигмастерола (m/z 213), происходящие от высшей наземной растительности (Tissot, Welte, 1984; van Dongen et al., 2008).

В составе осадков были идентифицированы полиароматические углеводороды (ПАУ), среди которых доминируют фенантрен (m/z 178) и его алкилгомологи (m/z 192), пирен (m/z 202), бифенил (m/z 154; ст. №20-28, 30-32). Многочисленные исследования (Yunker et al., 1995, 2002; Kennish, 1997; Petrova, 2003) выявили возможность пирогенного, биогенного и нефтидогенного вклада в формирование состава ПАУ современных донных осадков.

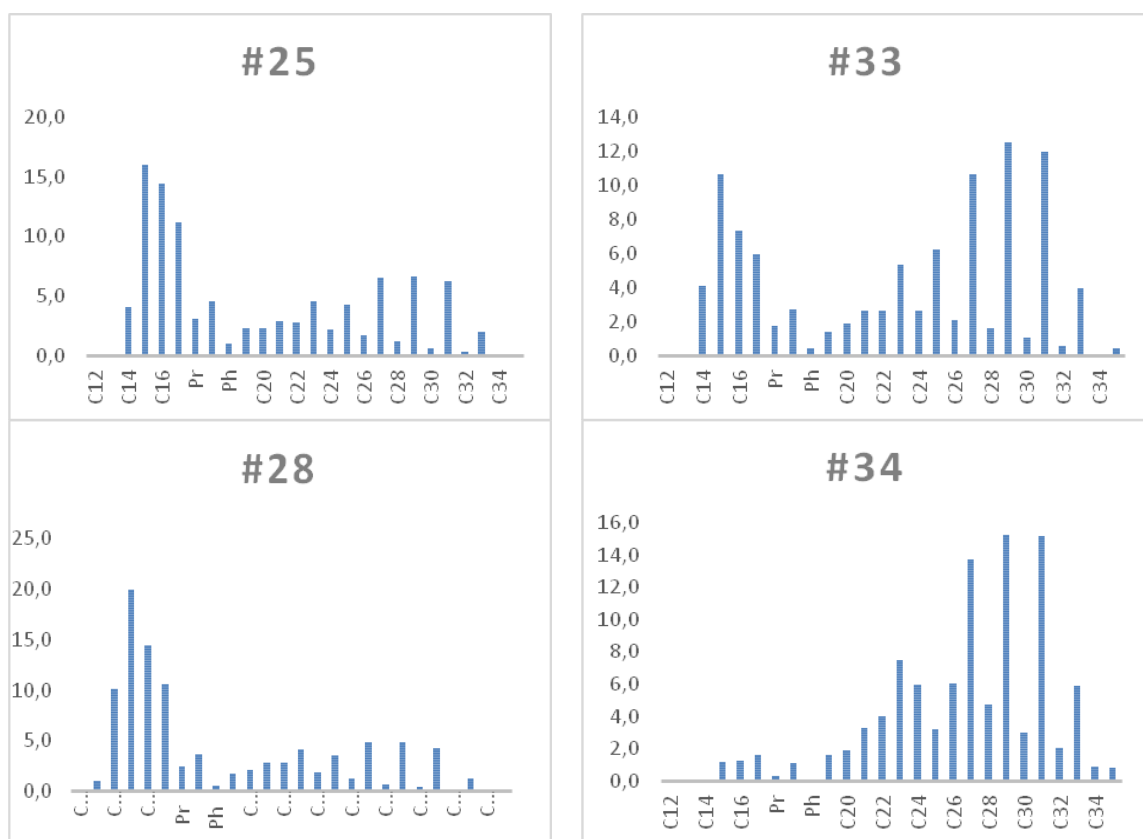


Рисунок 5 – Типичные молекулярно-массовые распределения n-алканов для изучаемых осадков

Установлено, что в качестве генетических прекурсоров фенантрена и его алкилгомологов могут выступать циклические дитерпеноидные кислоты (пимаровая, абиетиновая), которые содержатся в липидах высших растений и в процессе диагенеза подвергаются последующим декарбоксилированию и ароматизации (Wakeham, 1980; Schaeffer, 1995; Петрова, 2000). В целом, присутствие указанных соединений характерно для ожидаемого геохимического фона ПАУ донных осадков прибрежно-шельфовых и переходных областей (Петрова, 2000).

Дискуссионным является наличие в осадках бифенила, типично нефтяного продукта. Корреляции содержания бифенила относительно других ПАУ прослеживаются значительно слабее, что дополняет гипотезу о нефтидогенном вкладе - миграционном генезисе обнаруженных УВ (рис. 6). Можно предположить, что часть бифенила могла образоваться в результате окислительной деструкции алкилированных ароматических соединений вместе с фенантrenom, но данный механизм не объясняет отсутствие соединения более чем в половине образцов (Sun, Puttmann, 2001). Станции, где отмечено присутствие бифенила, характеризуются также распределением n-алканов со значительным вкладом низкомолекулярных гомологов, что вкуче может рассматриваться как признак частично миграционной природы УВ.

Пирен (m/z 202) относят, как правило, к продуктам высокотемпературного приолиза нафтидов. Учитывая корреляцию относительных содержаний фенантрена и пирена, можно предположить единый источник происхождения. Так, нельзя исключать вклад продуктов термоабразии берегов или размыва обнажений

нефтеносных пород Восточной Сибири, вышедших на дневную поверхность. Любопытно отметить, что для группы образцов №№34-49 относительное содержание ПАУ заметно ниже, чем для №№20-33. Учитывая расположение океанографических станций, такая тенденция не может объясняться исключительно районированием полигона. Так же, как и для соотношения фенантрена и его алкилированных гомологов, можно предположить различие литолого-геохимических свойств вмещающих осадков.

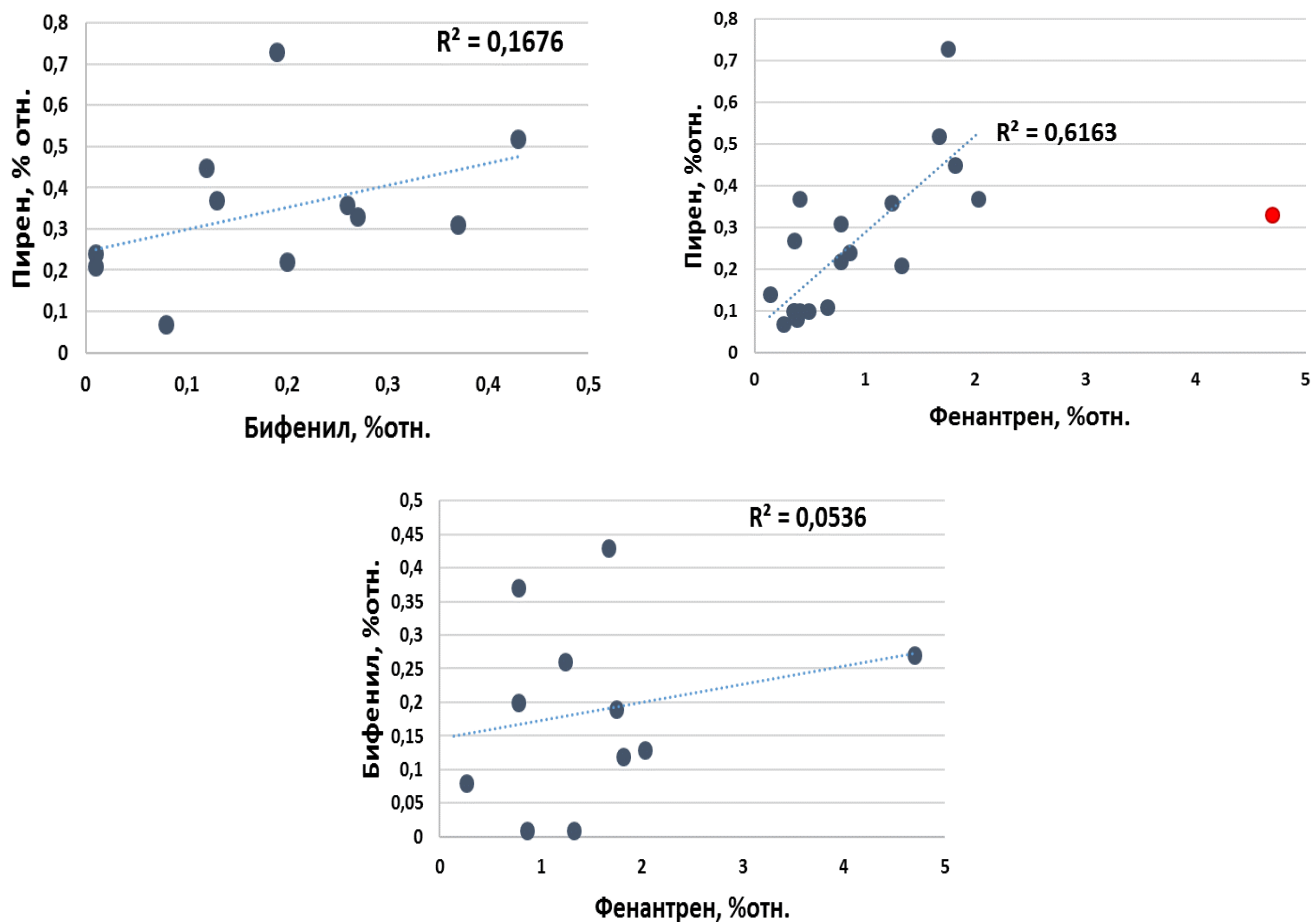


Рисунок 6 – Взаимосвязь содержания а) фенантрена и пирена, б) бифенила и пирена, в) бифенила и фенантрена в осадках

В составе исследуемых осадков были обнаружены гопаноиды (рис.7). В процессе диагенеза эти соединения образуются из своих основных структурных предшественников – таких как C35-бактериогопантетрол и диплоптерол, которые содержатся, в частности, в липидах бактерий-метанотрофов (Rohmer et al.,1980; Simoneit, 2004; Volkman et al., 2015).

Относительные концентрации гопаноидов коррелируют с содержанием пелитовой фракции в осадках в точках активных газывыводящих потоков; на станциях вне таких зон выраженных корреляций с фракционным составом не наблюдается. Данное наблюдение позволяет предположить возможность развития колоний метанотрофов в «сиповых» областях шельфа моря Лаптевых, что косвенно подтверждается находкой в районе исследований карбонатных конкреций -

предположительно, продуктов аутигенного карбонатобразования (Дударев и др., 2016).

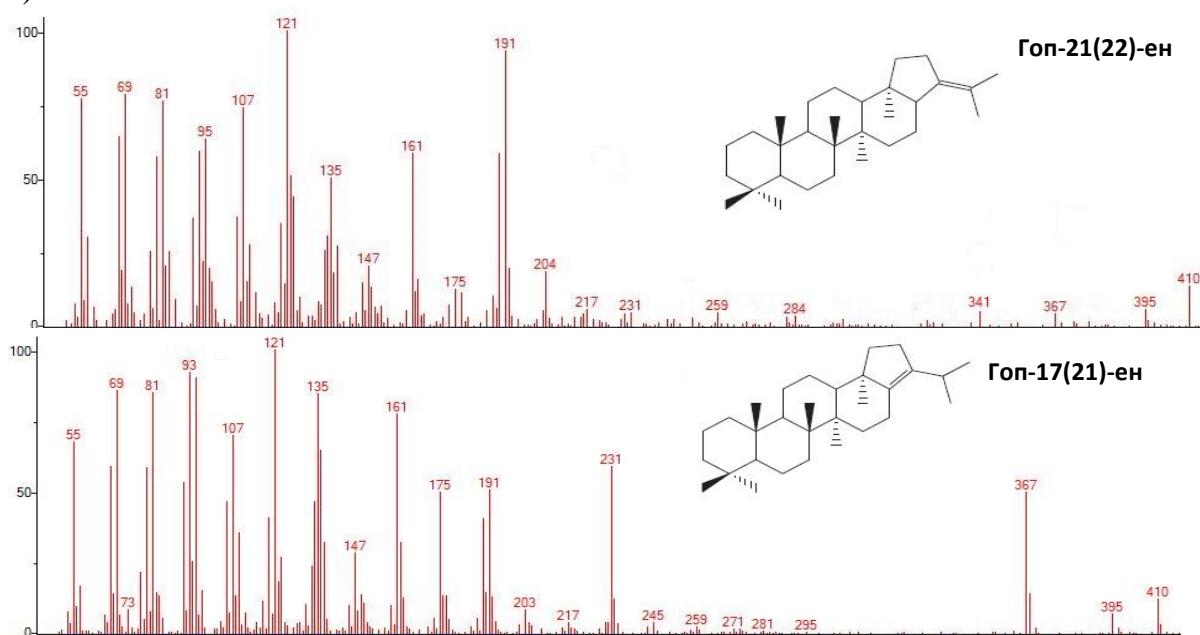


Рисунок 7 – Масс-спектры некоторых идентифицированных гопаноидов в осадках моря Лаптевых

Выводы

Установлена полигенетичность органической компоненты донных осадков с преобладанием материала терригенного происхождения, что обусловлено региональной морфологией, а именно вкладом речного стока и экспортом эрозионного органического углерода с близлежащих островов.

Полиароматические углеводороды – фенантрен и его алкилзамещенные гомологи, пирен – имеют единый, предположительно терригенный источник образования. Тем не менее, обнаружение бифенила в ряде образцов вкупе с преобладанием в их составе низкомолекулярных *n*-алканов, позволяет предположить миграцию нефтяных УВ по газовыводящим каналам.

Обнаруженные в составе осадков тритерпеноиды, являющиеся составными звеньями цепочки диагенетического преобразования органического вещества бактериального происхождения в районах выброса метана, свидетельствуют о деятельности колоний метанотрофов

Второе защищаемое положение

Состав насыщенных углеводородов в разрезе современных осадков в районе Быковского полуострова (Ивашкина лагуна) указывает на доминирование вклада высшей наземной растительности при накоплении органического вещества.

(Обоснование положения приводится в 5-й главе диссертации)

Результаты пиролитического исследования образцов керна VD-13 современных осадков приведены в Таблице 1. Наибольшее содержание S_{org} приходится на интервал 1,59-2,4 м от поверхности, сложенной преимущественно

пелитовыми осадками. По мере углубления концентрация $C_{орг}$ неравномерно уменьшается, резкий скачок наблюдается на глубине 5,58-6,94 м.

Величина водородного индекса отражает долю алифатической составляющей в составе органического вещества. Увеличение индекса указывает на более восстановительные условия осадконакопления, при этом к наиболее окисленным осадкам следует отнести нижние интервалы, которые вкуче с низким содержанием органического вещества, могут свидетельствовать об активном взаимодействии осадков с насыщенными кислородом водами.

По усредненным оценкам, 1000-1200 см осадка соответствуют приблизительно 6-7 тыс. лет осадконакопления (Stein and Fahl, 2004; Vonk et al., 2012). К этому времени береговая линия уже была близка к современному положению, достигнув 10 м изобаты (Григорьев и др., 1984; Дударев, 2016), а скорости термоабразии были максимальными, что может объяснить некоторое увеличение содержания $C_{орг}$ в интервале 10,23-12,28 м.

Таблица 1 – Результаты пиролитического исследования образцов

| Глубина отбора, см | S1 | S2 | Tmax | HI | OI | TOC, % мас. | CPI |
|--------------------|------|------|------|-----|-----|-------------|------|
| 36 | 0,20 | 2,17 | 423 | 108 | 167 | 2,00 | 4,65 |
| 159 | 0,21 | 2,52 | 424 | 108 | 175 | 2,33 | 5,99 |
| 240 | 0,22 | 3,43 | 429 | 154 | 160 | 2,23 | 4,18 |
| 390 | 0,12 | 2,78 | 424 | 150 | 193 | 1,85 | 4,41 |
| 558 | 0,06 | 1,33 | 421 | 100 | 302 | 1,33 | 3,84 |
| 694 | 0,00 | 0,04 | - | 10 | 349 | 0,41 | - |
| 827 | 0,00 | 0,15 | - | 28 | 283 | 0,54 | - |
| 940 | 0,00 | 0,06 | - | 20 | 450 | 0,30 | - |
| 1023 | 0,00 | 0,11 | - | 16 | 639 | 0,67 | - |
| 1126 | 0,00 | 0,06 | - | 11 | 156 | 0,55 | - |
| 1228 | 0,04 | 0,57 | 330 | 57 | 151 | 0,98 | - |
| 1290 | 0,00 | 0,00 | - | 0 | 433 | 0,09 | - |
| 1405 | 0,00 | 0,09 | - | 24 | 145 | 0,38 | - |
| 1524 | 0,00 | 0,00 | - | 0 | 353 | 0,15 | - |
| 1624 | 0,00 | 0,00 | - | 0 | 325 | 0,08 | - |
| 1710 | 0,00 | 0,00 | - | 0 | 455 | 0,11 | - |
| 1790 | 0,01 | 0,00 | - | 0 | 468 | 0,19 | - |

Лишь 5 образцов, характеризующих верхнюю часть разреза в интервале 0,36-5,58 м, содержали в своем составе летучие органические соединения (пик S1) в количестве, достаточном для исследования методом хроматомасс-спектрометрии. На рис. 8 приведены некоторые типичные распределения насыщенных УВ для указанного интервала. Несомненно, что доминирующий вклад в органическую компоненту внес экспорт терригенного материала – высшей наземной растительности (гомологи C_{27} , C_{29} , C_{31}). Тем не менее, неоднозначна природа низкомолекулярных четных n-алканов, характерных для свежесинтезированного органического вещества. Присутствие четных гомологов с большей долей

вероятности указывает на трансформацию высокомолекулярных n-алканов в результате микробальной деятельности.

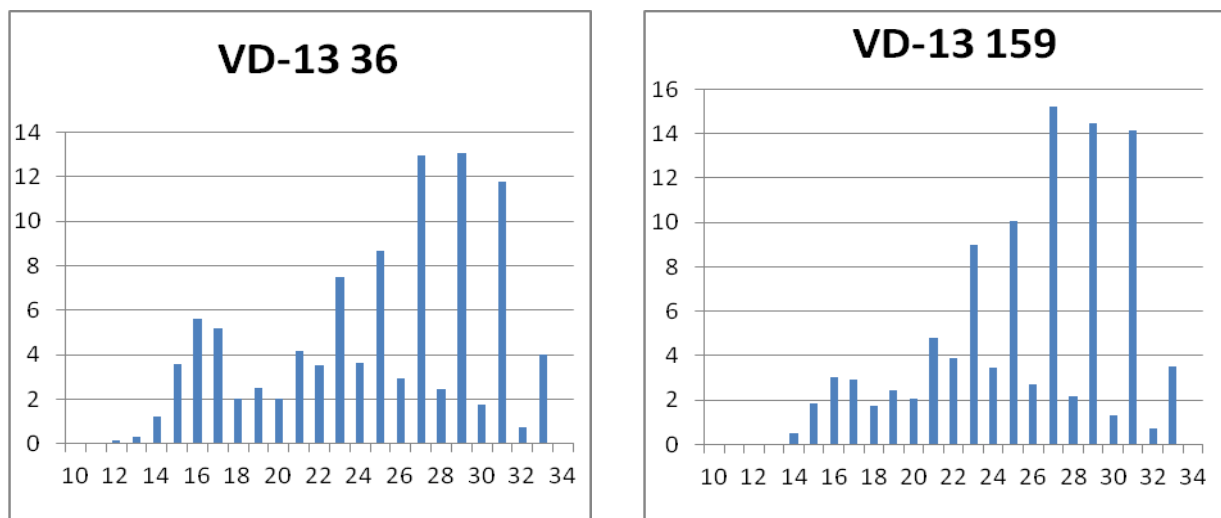


Рисунок 8 – Типичные распределения n-алканов в образцах керн VD-13

Наибольшее содержание $C_{орг}$ в разрезе современных осадков приходится на интервал 1,59-2,4 м от поверхности, сложенной преимущественно пелитовыми отложениями. По мере углубления происходит накопление более крупнозернистой фракции и резкое снижение содержания $C_{орг}$. В интервале 0,36-5,58 м состав органической компоненты определяет вклад высшей наземной растительности.

Третье защищаемое положение

Изотопный состав углерода и водорода метана, извлеченного из донных осадков в северной части моря Лаптевых, указывает на преимущественно микробальную природу флюида. Предположительно, основным источником биогенного метана в данном районе могут считаться дестабилизированные газгидратные залежи. Тем не менее, широкий разброс значений $\delta^{13}C$ (от -65 до -103 ‰) и δD (от -200 до 350 ‰) указывает на возможность смешения флюидов с различным генезисом.

(Обоснование положения приводится в 5-й главе диссертации)

Для идентификации источника метана интерпретация данных проводилась на основе классической «диаграммы Витикара», где выделены три ключевых механизма его образования: ацетокластический метаногенез, восстановление углекислоты и катагенетическое преобразование ОВ (Whiticar, 1999) (рис. 9). В силу ограниченного объема образцов исследования автора были сконцентрированы на получении качественных газогеохимических характеристик, а именно данных по изотопному составу углерода ($\delta^{13}C$) и водорода (δD) метана, полученного преимущественно в зонах газопроявлений на внешнем шельфе моря Лаптевых. Для дополнения и более корректной интерпретации полученных автором данных в работе были также рассмотрены результаты, опубликованные ранее у (Sapart et al., 2017).

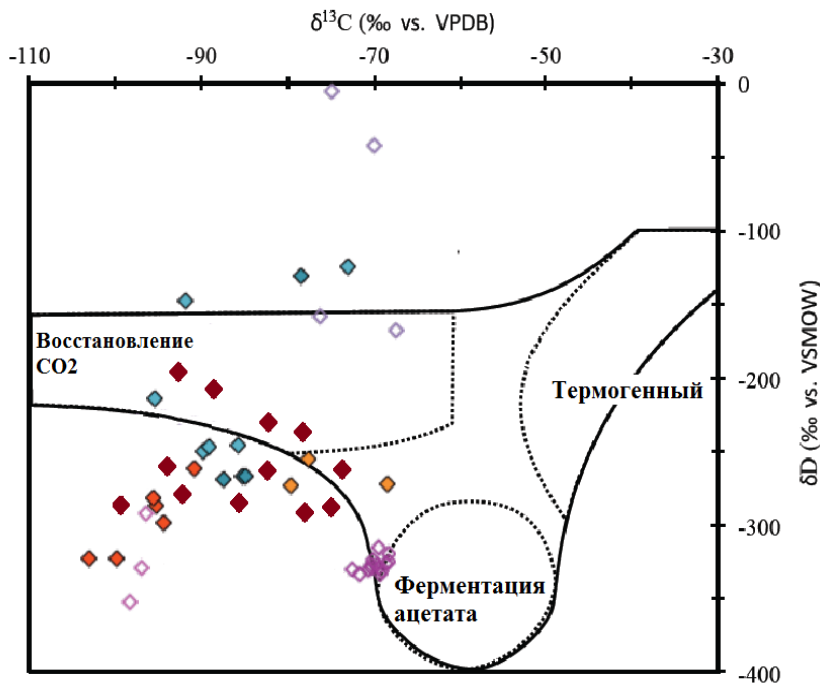


Рисунок 9 – Изотопный состав метана по данным Sapart et al. (2017) (для поверхностных осадков) и по данным автора для изучаемого полигона. Сиреневым цветом обозначен район губы Буор-Хая, голубым цветом – район авандельты р. Лена, красным и оранжевым – район пролива Дм.Лаптева, бордовым (данные автора) – северный полигон моря Лаптевых

В целом, полученные автором значения полностью соотносятся с опубликованными данными по исследуемому региону. Изотопный состав углерода метана, извлечённого из поверхностных донных осадков в исследуемом регионе, изменяется в широких пределах от -65 до -103‰, а изотопный состав водорода - в диапазоне от -200 до 350‰, что относит флюид преимущественно к области газов с бактериальным генезисом. Тем не менее, подобный разброс значений $\delta^{13}\text{C}$ и δD допускает возможность смешения флюидов различного происхождения, учитывая, что механизм образования исключительно бактериального метана (ферментация ацетата или восстановление углекислоты) предполагает более однородные изотопные подписи, которые в ходе последующего окисления при восходящем движении флюида в водном столбе тяжелеют. Однако известные газогеохимические данные по поведению метана в водной толще свидетельствуют о том, что изотопные сигналы в водном столбе также демонстрируют широкий разброс значений и не исключают существование нескольких источников флюида (Sapart et al., 2017).

Учитывая интенсивность массивованного выброса пузырькового метана (до сотен и тысяч г/с/м²), синтез такого объема метана непосредственно в верхней толще современных морских осадков или в таликах мерзлых отложений представляется маловероятным (Shakhova et al., 2015; Leifer et al., 2017). При этом вклад современной продукции в общий объем метана в осадках не исключается. В качестве основного источника биогенного метана могут быть рассмотрены гидраты, дестабилизированные в результате разрушения нижележащих многолетнемерзлых толщ. В работе А.В. Милкова приводится масштабный обзор литературных данных по молекулярному и изотопному составу газовых гидратов, где автор отмечает широкий диапазон значений ($d^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ от -42,2‰ до -74,7‰ и $d\text{D}_{\text{CH}_4}$ от -115‰ до 242‰ для районов с интенсивным газопроявлением) и возможность вклада как термогенных, так и микробиальных источников в природу гидратов (Milkov, 2005).

В нашем исследовании результаты изотопного анализа указывают на преимущественно микробиальную природу флюида, что, соответственно, позволяет рассматривать природу гидратов как микробиальную. Это предположение подтверждается и палеоморфологией района, где повсеместно прослеживаются реликты палеодолин рек (Kleiber and Niessen, 1999).

Нельзя исключить и возможность миграции термогенного метана, восходящего из более глубоких резервуаров по сформированным газопроводящим таликам. Подобные эмиссии представляются особенно вероятными в тектонически ослабленных зонах на внешнем шельфе моря Лаптевых. Присутствие катагенетического флюида «утяжеляет» конечную изотопную подпись газа, идентифицируемого в поверхностных осадках, при этом величины могут не достигать типичных значений термогенного генезиса (-50‰ и выше).

Для более достоверной интерпретации и подтверждения данной гипотезы необходимо применение комплекса геохимических исследований, включая определение концентраций и изотопных данных по сопутствующим газам – тяжелым гомологам метана. В ходе лабораторных исследований проводилось определение компонентного состава газового флюида для исследуемого полигона, однако в условиях ограниченного объема образцов были получены малые концентрации тяжелых гомологов, по большей части недостаточные для проведения достоверных изотопных исследований. Изотопный анализ углерода этана удалось провести лишь для одного образца ($\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6) = -45\text{‰}$), и в силу исключительного характера полученного результата эти данные не были включены в основной массив интерпретируемого материала. При этом анализ литературных данных показал, что изотопно тяжелые гомологи метана ($\text{C}_2\text{-C}_5$) были в значительном количестве идентифицированы на сопредельных территориях (Восточно-Сибирское море), приуроченных к тектонически ослабленным зонам (Шакиров и др., 2013). Такие данные указывают на необходимость продолжения газогеохимических исследований на изучаемом полигоне посредством анализа образцов большей навески и объема, что является одной из задач дальнейшей работы автора.

Изотопный состав углерода метана, извлечённого из поверхностных донных осадков в исследуемом регионе, изменяется в пределах от -65 до -103‰, изотопный состав водорода - в диапазоне от -200 до 350‰, что относит флюид преимущественно к области газов с микробиальной природой. Тем не менее, широкий разброс значений $\delta^{13}\text{C}$ и δD указывает на возможность смешения флюидов с различным генезисом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установление взаимосвязи содержания и изотопного состава органического вещества с литологической структурой вмещающих донных осадков позволило уточнить некоторые особенности его распределения на шельфе моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря. При повсеместной выдержанности дисперсной структуры осадков на внешнем шельфе отчетливо выделяются две аazonальные области песчаных осадков – к северу от Новосибирских островов и в северной части моря Лаптевых, при этом последняя пространственно совпадает с зоной

документированной активной разгрузки газовых флюидов. Данный представительный полигон был выбран для проведения детальных геохимических исследований органического вещества донных осадков.

Среднее содержание $C_{орг}$ в зоне разгрузки газовых флюидов составляет 0,68 %, при этом распределение содержания $C_{орг}$, вероятно, обусловлено влиянием сноса термоабразионного материала с близлежащих Новосибирских островов и экспортом терригенных осадков стоком реки Лена. Молекулярный состав $C_{орг}$ в упомянутом районе указывает на преобладание терригенного вклада, что также подтверждается пиролитическими исследованиями. При этом изотопный состав $C_{орг}$ маркирует смешанный генезис органического углерода. На станциях, где непосредственно отмечена активная газовая разгрузка, отмечается увеличение относительного содержания гопаиноидов, функционально коррелирующего с долей пелитовой фракции во вмещающих осадках. Подобная зависимость может свидетельствовать о развитии колоний метанотрофов в газовыводящих точках. Обнаружение бифенила в ряде образцов вкупе с преобладанием в их составе низкомолекулярных n-алканов позволяет предположить вклад зрелого органического вещества, что может быть обусловлено миграцией нефтяных углеводородов по газовыводящим каналам или связано с размывом и переотложением обломочного материала нефтеносных осадочных толщ, вышедших на дневную поверхность в береговой зоне.

Проведенные исследования молекулярного состава в разрезе современных осадков, отобранных в районе Быковского полуострова, указывают на определяющий вклад высшей наземной растительности в формирование органической компоненты. Распределение n-алканов характеризуется доминированием высокомолекулярных нечетных гомологов. Результаты пиролитического анализа образцов указывают на резкую смену фациальных обстановок, что выражается в значительных изменениях содержания $C_{орг}$ с глубиной.

Изотопный состав углерода метана, извлечённого из поверхностных донных осадков в исследуемом регионе, изменяется в широких пределах от -65 до -103 ‰, а изотопный состав водорода метана - в диапазоне от -200 до 350 ‰, что позволяет относить флюид преимущественно к области газов бактериального происхождения. Можно предположить, что источником микробиального метана в исследуемом районе являются дестабилизированные газгидратные залежи. Тем не менее, широкий разброс значений $\delta^{13}C$ и δD указывает на возможность смешения флюидов различного генезиса.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Панова, Е.В. Литологические особенности донных осадков и их влияние на распределение органического материала на территории Восточно-Сибирского шельфа / **Е.В. Панова***, А.С. Рубан, О.В. Дударев, Т. Тези, Л. Брёдер, О. Густафссон, А.А. Гринько, Н.Е. Шахова, И.В. Гончаров, А.К. Мазуров, И.П. Семилетов // Известия Томского политехнического университета. – 2017. – Т. 328. – № 8. — С. 94-105;

2. Рубан, А.С. Обстановки современного осадкообразования на подводном береговом склоне губы Буор-Хая (море Лаптевых) / А.С. Рубан, О.В. Дударев, А.К. Мазуров, **Е.В. Панова** // Известия Томского политехнического университета (Известия ТПУ). – 2017. – Т. 328. – № 8. – С. 83-93;
3. Tesi, T. Carbon geochemistry of plankton-dominated samples in the Laptev and East Siberian shelves: contrasts in suspended particle composition / T. Tesi, M. Geibel, C. Pearce, **Е. Panova**, J.E. Vonk, E. Karlsson, J.A. Salvado, M. Krusa, L. Broder, C. Humborg, I. Semiletov, O. Gustafsson // Ocean Science. – 2017. – Vol. 13. – Iss. 5. – P. 735-748;
4. Salvado, J.A. Contrasting composition of terrigenous organic matter in the dissolved, particulate and sedimentary organic carbon pools on the outer East Siberian Arctic Shelf / J. A. Salvado, T. Tesi, M. Sundbom, E. Karlsson, M. Krusa, I. Semiletov, **Е. Panova**, O. Gustafsson // Biogeosciences. – 2016. – Vol. 13. – Iss. 22. – P. 6121-6138;
5. Pipko, I. The spatial and interannual dynamics of the surface water carbonate system and air–sea CO₂ fluxes in the outer shelf and slope of the Eurasian Arctic Ocean / I. Pipko, S. Pugach, I. Semiletov, L. Anderson, N. Shakhova, O. Gustafsson, I. Repina, E. Spivak, A. Charkin, A. Salyuk, K. Shcherbakova, **Е. Panova**, O. Dudarev. – Ocean Science. – 2017. – Vol. 13 – P. 997-1016;
6. Панова, Е.В. Седиментологические аспекты распределения органического углерода в поверхностных донных осадках Восточно-Сибирского шельфа / Е. В. Панова // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXI Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, г. Томск, 3-7 апреля 2017 г. / Томск : Изд-во ТПУ, 2017. – Т. 1. – С. 308-309;
7. Панова, Е.В. Возможность применения геохимических методов для оценки перспектив нефтегазоносности арктического шельфа / Е. В. Панова // Творчество юных - шаг в успешное будущее: Арктика и её освоение/ Материалы X Всероссийской научной молодежной конференции с международным участием с элементами научной школы им. профессора М.К. Коровина, г. Томск, 29 мая-2 июня 2017 г. – Томск: Изд-во ТПУ, 2017. – С. 162-163;
8. Панова, Е.В. Различия в составе терригенного органического материала в бассейнах растворенного, взвешенного и осадочного органического углерода на внешнем шельфе морей Восточной Арктики / Е. В. Панова // Творчество юных - шаг в успешное будущее: Арктика и её освоение. Материалы X Всероссийской научной молодежной конференции с международным участием с элементами научной школы им. профессора М.К. Коровина, г. Томск, 29 мая-2 июня 2017 г. – Томск: Изд-во ТПУ, 2017. – С. 164-165;
9. Panova, E.V. Geochemical compositional differences of the supramicron plankton-dominated fraction in two regimes of the Marginal Ice Zone (MIZ) of the outer East Siberian Arctic Shelf / **Е. V. Panova**, T. Tesi, C. Pearce, J.A. Salvado, E. Karlsson, M. Krusa, I. P. Semiletov, O. Gustafsson// AGU Fall Meeting - 2015 : abstracts, San Francisco, December 14-18, 2015. – Washington: AGU Publications, 2015. – C43A-0797;

10. Steinbach, Ju. Triple-Isotope-Based Source Apportionment of Methane in Waters of the Outer Laptev Sea / Ju. Steinbach, H. Holmstrand, K. P. Shcherbakova, D. Kosmach, C. Sapart, **E. Panova**, V. Bruchert, I. P. Semiletov, N. Shakhova, O. Gustafsson // AGU Fall Meeting - 2015: abstracts, San Francisco, December 14-18, 2015. – Washington: AGU Publications, 2015. – C43A-0783;
11. Goncharov, I.V. Concerning the petroleum hydrocarbons migration in the permafrost zone / I. V. Goncharov, **E. Panova**, A. Grinko, O. Dudarev, I. P. Semiletov // AGU Fall Meeting - 2015: abstracts, San Francisco, December 14-18, 2015. – Washington: AGU Publications, 2015. – C43A-0772;
12. Shcherbakova, K.P. Observations of methane concentration and d13C-CH4 in the East Siberian Sea Waters / K. P. Shcherbakova, Ju. Steinbach, H. Holmstrand, D. Kosmach, **E. Panova**, O. Gustafsson, I. P. Semiletov, N. Shakhova, C. Sapart // AGU Fall Meeting - 2015: abstracts, San Francisco, December 14-18, 2015. – Washington: AGU Publications, 2015. – C43A-0782;
13. Рубан, А.С. Пространственная структура распределения донных осадков в губе Буор-Хая (море Лаптевых) = Spatial structure of bottom sediments distribution in Vuor-Khaya gulf (Laptev Sea) / А. С. Рубан, **Е. В. Панова**, Ю. А. Юринова // Геология в развивающемся мире: сборник научных трудов. /Материалы X Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, г. Пермь 18-21 апреля 2017в 2-х т. / Пермский государственный национальный исследовательский университет (ПГНИУ); отв. ред. Р. Р. Гильмутдинов. – Пермь, 2017. – Т. 2. – С. 163-165;
14. Гринько, А.А. Молекулярный состав донных отложений северной части моря Лаптевых / А. А. Гринько, **Е.В. Панова**, А.С. Рубан, С.С. Новиков // Проблемы геологии и освоения недр: труды XX Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, г. Томск, 4-8 апреля 2016 г. в 2 т. – Томск: Изд-во ТПУ, 2016. – Т. 1 – С. 302-304;
15. Куртуков, В.В. Молекулярный состав экстрактов из керна современных осадков дельты реки Лена / В. В. Куртуков, **Е. В. Панова** // Проблемы геологии и освоения недр: труды XIX Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, г. Томск, 6-10 апреля 2015 г. в 2 т. / Т. 1. – Томск: Изд-во ТПУ, 2015. – С. 252-255.

** Панова – девичья фамилия Е. Гершелис*