



ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАССЕЯННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ РАЙОНА ЖЕЛОБА СТУР-ФИОРД (БАРЕНЦЕВО МОРЕ)

✉ Литвиненко И.В.^{1,2}, Куршева А.В.¹, Моргунова И.П.¹

¹ ФГБУ «ВНИИОкеангеология», Санкт-Петербург, Россия

² СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

✉ i.litvinenko@vnioo.ru

Изученные четвертичные отложения района желоба Стур-фиорда на акватории Баренцева моря характеризуются специфическими чертами распределения РОВ, не характерными для современных осадков. Высокие содержания керогена, состав *n*-алканов, изопреноидов, гопанов, а также величины стерановых индексов зрелости РОВ свидетельствуют о катагенетической стадии его трансформации. Доминирование во всех изученных осадках алкилированных фенантренов, алкилированных хризенов и голоядерного фенантрена, отражают преимущественно петрогенную природу вещества.

Ключевые слова: *рассеянное органическое вещество, биомаркеры, донные осадки, Стур-фиорд, Баренцево море*

В ходе подготовки материалов для регионального геологического картирования на акватории Баренцева моря (район желоба Стур-фиорда) было проведено комплексное изучение поверхностных и подповерхностных донных отложений. Образцы были отобраны с помощью ковшей VanVin (объемом 20 литров) и «Океан-0.25» на глубинах моря 51–313 м с борта НИС «Профессор Молчанов» (2024 г.). Объектом для изучения рассеянного органического вещества (РОВ), в том числе углеводородных (УВ) молекулярных маркеров, послужили 24 образца (12 станций пробоотбора) (рис. 1). Донные осадки представлены преимущественно алевропелитами и биотурбированы полихетами. В подповерхностных отложениях встречаются фрагменты двустворок, раковин и щебень.

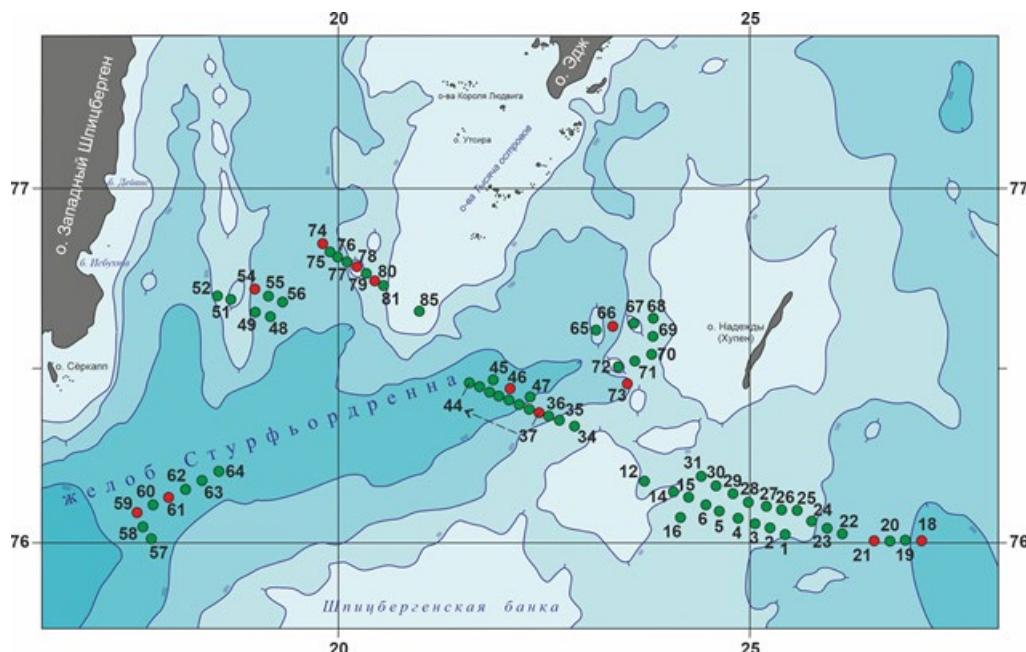


Рис. 1. Карта-схема расположения точек опробования донных отложений (красным цветом отмечены точки детального изучения РОВ на молекулярном уровне).

Методика исследований. Аналитическая процедура исследования РОВ включала: определение содержания органического ($C_{орг}$) и карбонатного ($C_{карб}$) углерода (метод сжигания Кнопа), извлечение хлороформного ($A_{хл}$) и спирто-бензольного ($A_{сп-б}$) битумоидов, гуминовых кислот (ГК), определение группового состава $A_{хл}$ битумоидов и молекулярного состава углеводородов (УВ). Фракции алифатических и ароматических УВ выделяли хроматографическим методом и исследовали на ГХ-МС комплексе Agilent с квадрупольным масс-селективным детектором и программным пакетом обработки аналитической информации [Petrova et al., 2017; Morgunova et al., 2019].

Геохимическая характеристика рассеянного органического вещества донных осадков. Для западно-арктического шельфа в целом вещественный состав донных отложений определяется преимущественно геологическим строением и литолого-петрографическим составом пород, слагающих побережье, дно и острова бассейна [Биогеохимия..., 1982; Органическое, 1990; Система Баренцева моря, 2021]. Вместе с этим как для каждой акватории, так и для отдельных ее районов, характерны свои особенности, определяющиеся объемами поступления осадочного материала, циркуляцией вод, тектоническим строением, наличием эманаций, ледовым разносом.

В рамках настоящего исследования все изученные донные отложения находятся в области шельфа Шпицбергена. Согласно данным сейсмоакустического профилирования районов желоба Стур-фиорд, мелководных банок, окаймляющих остров Надежды, архипелага Тысячи островов, а также Шпицбергенской банки в рельфе дна выявлены возвышенности, склоны, всхолмления, что может свидетельствовать о его гляциальном происхождении. В понижениях в сейсмоакустической записи пропускают черты слоистого строения осадочной толщи верхних метров, в то время как на поднятиях на поверхности морского дна наблюдаются выходы коренных пород [Гусев и др., 2024]. Это нашло отражение в вариациях органо-геохимических характеристик, свидетельствующих о смешанном составе РОВ, источники и условия преобразования которого весьма многообразны.

Табл. 1. Распределение основных геохимических показателей РОВ.

| № п.п. | Номер станции | Интервал отбора, см | Содержание в осадке, % | | | | | Групповой состав ОВ, % | | | |
|--------|---------------|---------------------|------------------------|-----------|----------|------------|------|------------------------|------------|-------|-------|
| | | | $C_{карб}$ | $C_{орг}$ | $A_{хл}$ | $A_{сп-б}$ | ГК | $A_{хл}$ | $A_{сп-б}$ | ГК | ООВ |
| 1 | 2418К | 0-3 | 0.12 | 2.00 | 0.05 | 0.04 | 0.26 | 1.38 | 0.99 | 7.14 | 90.48 |
| 2 | | 3-7 | 0.10 | 2.12 | 0.03 | 0.03 | 0.24 | 0.75 | 0.89 | 6.22 | 92.14 |
| 3 | 2421К | 0-3 | 0.02 | 1.09 | 0.05 | 0.04 | 0.24 | 2.74 | 2.25 | 12.10 | 82.92 |
| 4 | | 5-12 | 0.25 | 0.31 | 0.03 | 0.04 | 0.20 | 5.96 | 6.40 | 35.45 | 52.20 |
| 5 | 2437К | 0-4 | 0.12 | 1.93 | 0.07 | 0.04 | 0.06 | 1.86 | 1.14 | 1.71 | 95.29 |
| 6 | | 4-8 | 0.21 | 1.21 | 0.05 | 0.05 | 0.10 | 2.37 | 2.20 | 4.54 | 90.89 |
| 7 | 2446К | 0-3 | 0.28 | 2.38 | 0.07 | 0.05 | 0.07 | 1.57 | 1.23 | 1.62 | 95.59 |
| 8 | | 5-10 | 0.28 | 2.28 | 0.07 | 0.04 | 0.15 | 1.58 | 0.94 | 3.61 | 93.87 |
| 9 | 2454К | 0-3 | 0.29 | 1.59 | 0.07 | 0.06 | 0.03 | 2.39 | 1.95 | 1.04 | 94.62 |
| 10 | | 3-8 | 0.43 | 0.48 | 0.06 | 0.05 | 0.01 | 6.88 | 6.09 | 1.14 | 85.89 |
| 11 | 2459К | 0-2 | 0.21 | 2.08 | 0.06 | 0.06 | 0.02 | 1.51 | 1.49 | 0.53 | 96.47 |
| 12 | | 3-8 | 0.28 | 2.24 | 0.05 | 0.04 | 0.09 | 1.20 | 1.07 | 2.21 | 95.52 |
| 13 | 2461К | 0-2 | 0.36 | 2.20 | 0.04 | 0.03 | 0.18 | 1.01 | 0.85 | 4.50 | 93.64 |
| 14 | | 3-8 | 0.29 | 2.83 | 0.03 | 0.04 | 0.23 | 0.49 | 0.70 | 4.47 | 94.35 |
| 15 | 2466К | 0-3 | 0.12 | 1.14 | 0.05 | 0.04 | 0.19 | 2.64 | 2.01 | 9.16 | 86.20 |
| 16 | | 4-9 | 0.14 | 1.16 | 0.05 | 0.03 | 0.21 | 2.19 | 1.61 | 9.95 | 86.25 |
| 17 | 2473К | 0-3 | 0.22 | 0.74 | 0.06 | 0.03 | 0.18 | 4.16 | 2.25 | 13.37 | 80.23 |
| 18 | | 4-9 | 0.19 | 1.01 | 0.03 | 0.05 | 0.20 | 1.82 | 2.54 | 10.88 | 84.76 |
| 19 | 2474К | 0-3 | 0.58 | 0.45 | 0.06 | 0.04 | 0.19 | 7.91 | 4.54 | 23.20 | 64.35 |
| 20 | | 5-10 | 0.06 | 0.72 | 0.06 | 0.04 | 0.15 | 4.60 | 2.96 | 11.45 | 80.99 |
| 21 | 2478К | 0-3 | 0.53 | 0.40 | 0.04 | 0.06 | 0.05 | 5.63 | 7.94 | 6.87 | 79.56 |
| 22 | | 5-10 | 0.52 | 0.46 | 0.04 | 0.04 | 0.11 | 5.18 | 4.40 | 13.14 | 77.28 |
| 23 | 2480К | 0-3 | 0.25 | 0.31 | 0.06 | 0.04 | 0.09 | 10.42 | 6.52 | 15.95 | 67.10 |
| 24 | | 5-10 | 0.26 | 0.33 | 0.05 | 0.04 | 0.07 | 8.39 | 6.91 | 11.66 | 73.04 |

Карбонатность изученных отложений низкая ($C_{\text{карб}} < 0.6\%$), содержание $C_{\text{орг}}$, гуминовых кислот (ГК) и битумоидов ($A_{\text{хл}}$) в осадках варьирует в широких пределах, составляя соответственно $0.30 \div 2.80$; $0.01 \div 0.26$; $0.03 \div 0.07$ (табл. 1), что согласуется с полученными ранее данными для алевропелитовых отложений изучаемой части акватории [Петрова, 1998; Morgenova et al., 2019].

В групповом составе ОВ высокие содержания ООВ ($>90\%$) преимущественно соответствуют незначительному количеству ГК ($0.5 \div 4.5\%$), что свидетельствует о наличии преобразованного РОВ в части отложений и находится в соответствии с данными сейсмоакустического профилирования, выявившего выходы на поверхность дна коренных пород.

Характеристика молекулярного состава РОВ (биомаркеров). В составе РОВ изученных поверхностных и подповерхностных осадков n -алканы представлены гомологическим рядом n -C₁₄-n-C₃₅ (с преимущественным размытым максимумом в области низко- и среднемолекулярных соединений), содержание n -C₁₇ в ~ 2 раза превышает содержание n -C₂₉, соотношения индексов нечетности (OEP₁₇₋₁₉~1.0; OEP₂₇₋₂₉~1.5; CPI₂₂₋₃₀~1.2), а также соотношения n -алканов и изопреноидов (Пр/ n -C₁₇~1.1; Фит/ n -C₁₈~0.5) отражают существенный уровень преобразованности РОВ большинства отложений (табл. 2; рис. 2-4). Подобное распределение n -алканов характерно для осадков, содержащих сырью нефть, битумы или угли [Tissot, Welte, 1984].

Табл. 2. Характеристика молекулярных маркеров.

| № п.п. | № ст. | Инт. отбора, см | n-алканы и изопреноиды | | | | | | | | ПАУ | | | Стераны | | Гопаны | | |
|-----------|-------|-----------------------|--------------------------------------|------------------------|-------------------------|------------|--------------|--------------|----------------------------|---------------------------------|------|-------|----------------|--------------------------------------|------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| | | | C ₁₇ / C ₂₉ | Пр/ C ₁₇ | Фит/ C ₁₈ | Пр/ Фит | OEP 17-19 | OEP 27-31 | CPI1 C ₂₂₋₃₀ | %Lithic/ ΣC ₂₅₋₃₃ | TAR | MPI-1 | R _c | C ₂₇ / C ₂₉ | C _{29aa} S/(S+R) | C ₃₁ S/ (S+R) | H ₂₉ βα/ (αβ+βα) | 29Ts/ (29Ts+ H ₂₉) |
| 1 | 2418К | 0-3 | 1.42 | 1.58 | 0.70 | 2.25 | 1.04 | 2.13 | 1.45 | 57.83 | 0.84 | 0.62 | 0.77 | 0.83 | 0.32 | 0.53 | 0.23 | 0.21 |
| 2 | | 3-7 | 1.05 | 1.56 | 0.65 | 2.18 | 1.06 | 2.17 | 1.48 | 56.51 | 1.14 | 0.66 | 0.80 | 0.68 | 0.37 | 0.54 | 0.25 | 0.20 |
| 3 | 2421К | 0-3 | 1.63 | 1.36 | 0.54 | 2.49 | 1.02 | 1.77 | 1.34 | 65.24 | 0.71 | 0.62 | 0.77 | 0.85 | 0.38 | 0.54 | 0.19 | 0.19 |
| 4 | | 5-12 | 1.36 | 1.46 | 0.58 | 2.35 | 1.03 | 1.86 | 1.37 | 63.32 | 0.89 | 0.63 | 0.78 | 0.59 | 0.36 | 0.55 | 0.22 | 0.22 |
| 5 | 2437К | 0-4 | 2.35 | 0.99 | 0.36 | 2.80 | 1.03 | 1.36 | 1.17 | 80.52 | 0.51 | 0.75 | 0.85 | 0.99 | нд | 0.58 | 0.15 | 0.21 |
| 6 | | 4-8 | 2.60 | 0.98 | 0.36 | 2.82 | 1.02 | 1.34 | 1.15 | 80.78 | 0.44 | 0.74 | 0.84 | 0.94 | 0.41 | 0.57 | 0.17 | 0.22 |
| 7 | 2446К | 0-3 | 2.49 | 1.05 | 0.38 | 2.97 | 1.03 | 1.41 | 1.19 | 78.13 | 0.47 | 0.75 | 0.85 | 0.88 | нд | 0.57 | 0.16 | 0.21 |
| 8 | | 5-10 | 2.71 | 1.01 | 0.36 | 2.96 | 1.03 | 1.37 | 1.17 | 81.07 | 0.43 | 0.75 | 0.85 | нд | нд | 0.56 | 0.17 | 0.22 |
| 9 | 2454К | 0-3 | 2.14 | 1.20 | 0.54 | 2.39 | 1.04 | 1.22 | 1.13 | 84.67 | 0.52 | 0.75 | 0.85 | 1.42 | нд | 0.56 | 0.14 | 0.28 |
| 10 | | 3-8 | 2.49 | 1.13 | 0.51 | 2.27 | 1.01 | 1.24 | 1.13 | 84.29 | 0.45 | 0.77 | 0.86 | 0.65 | 0.44 | 0.57 | 0.13 | 0.27 |
| 11 | 2459К | 0-2 | 1.92 | 1.09 | 0.43 | 2.60 | 1.03 | 1.47 | 1.21 | 76.85 | 0.59 | 0.75 | 0.85 | 0.52 | 0.42 | 0.55 | 0.17 | 0.23 |
| 12 | | 3-8 | 2.13 | 1.03 | 0.40 | 2.62 | 1.02 | 1.50 | 1.21 | 75.35 | 0.52 | 0.74 | 0.85 | нд | 0.42 | 0.56 | 0.17 | 0.24 |
| 13 | 2461К | 0-2 | 1.96 | 0.97 | 0.39 | 2.35 | 1.01 | 1.42 | 1.18 | 77.76 | 0.65 | 0.80 | 0.88 | 0.70 | 0.44 | 0.55 | 0.19 | 0.23 |
| 14 | | 3-8 | 2.14 | 0.95 | 0.37 | 2.50 | 1.02 | 1.44 | 1.20 | 76.99 | 0.58 | 0.80 | 0.88 | нд | нд | 0.56 | 0.19 | 0.24 |
| 15 | 2466К | 0-3 | 2.34 | 1.03 | 0.35 | 3.06 | 1.03 | 1.37 | 1.18 | 79.65 | 0.52 | 0.71 | 0.82 | нд | нд | 0.59 | 0.15 | 0.24 |
| 16 | | 4-9 | 2.23 | 0.98 | 0.32 | 3.14 | 1.04 | 1.42 | 1.17 | 78.86 | 0.53 | 0.70 | 0.82 | нд | 0.50 | 0.58 | 0.16 | 0.22 |
| 17 | 2473К | 0-3 | 2.72 | 1.00 | 0.34 | 2.96 | 1.02 | 1.33 | 1.15 | 81.20 | 0.46 | 0.75 | 0.85 | нд | нд | 0.56 | 0.17 | 0.22 |
| 18 | | 4-9 | 2.01 | 0.99 | 0.35 | 2.92 | 1.04 | 1.34 | 1.16 | 81.32 | 0.58 | 0.72 | 0.83 | нд | 0.44 | 0.57 | 0.17 | 0.22 |
| 19 | 2474К | 0-3 | 2.25 | 1.26 | 0.55 | 2.40 | 1.05 | 1.28 | 1.16 | 82.70 | 0.51 | 0.66 | 0.80 | 0.57 | 0.43 | 0.57 | 0.13 | 0.28 |
| 20 | | 5-10 | 2.59 | 1.10 | 0.46 | 2.34 | 1.01 | 1.35 | 1.16 | 80.26 | 0.45 | 0.67 | 0.80 | 0.66 | 0.43 | 0.57 | 0.15 | 0.27 |
| 21 | 2478К | 0-3 | 2.25 | 1.13 | 0.48 | 2.35 | 1.02 | 1.28 | 1.16 | 83.24 | 0.50 | 0.66 | 0.80 | 0.76 | 0.44 | 0.56 | 0.14 | 0.26 |
| 22 | | 5-10 | 1.27 | 1.07 | 0.48 | 2.16 | 1.03 | 1.35 | 1.22 | 78.87 | 0.81 | 0.65 | 0.79 | 0.67 | 0.45 | 0.57 | 0.15 | 0.26 |
| 23 | 2480К | 0-3 | 1.34 | 1.13 | 0.54 | 2.01 | 1.01 | 1.25 | 1.19 | 83.36 | 0.78 | 0.65 | 0.79 | 0.57 | 0.47 | 0.57 | 0.14 | 0.27 |
| 24 | | 5-10 | 1.32 | 1.13 | 0.51 | 2.15 | 1.04 | 1.36 | 1.22 | 78.15 | 0.80 | 0.64 | 0.79 | 0.63 | 0.47 | 0.57 | 0.14 | 0.28 |

Примечание: нд – нет данных; Пр – пристан; Фит – фитан; $\text{OEP}_n = (n\text{-C}_{n-2} + 6 \times n\text{-C}_n + n\text{-C}_{n+2}) / (4 \times n\text{-C}_{n-1} + 4 \times n\text{-C}_{n+1})$; $\text{OEP}_{17-19} = (\text{OEP}_{17} + \text{OEP}_{19})/2$; $\text{OEP}_{27-31} = (\text{OEP}_{27} + \text{OEP}_{29} + \text{OEP}_{31})/3$; TAR = $(n\text{-C}_{27} + n\text{-C}_{29} + n\text{-C}_{31}) / (n\text{-C}_{15} + n\text{-C}_{17} + n\text{-C}_{19})$ [Peters et al., 2005]; CPI1 = $2 * (n\text{-C}_{23} + n\text{-C}_{25} + n\text{-C}_{27} + n\text{-C}_{29}) / (n\text{-C}_{22} + 2 * (n\text{-C}_{24} + n\text{-C}_{26} + n\text{-C}_{28}) + n\text{-C}_{30})$ [Peters et al., 2005]; Lithic n-alk/Σn-alk = $\Sigma C_{25-C_{33}} - (\Sigma C_{25-C_{33}} * (6.2 * (\text{CPI1}-1)) / (4.2 * (\text{CPI1}+1)))$ [Yamamoto, Polyak, 2009]; MPI-1 = $1.5 \times (3\text{MP} + 2\text{MP}) / (Pn + 9/4\text{MP} + 1\text{MP})$, где Φ – фенантрен, МФ – метилфенантрен [Peters et al., 2005]; R_c=0.6*(MPI-1)+0.4 [Radke, 1988].

Схожая картина распределения была отмечена при исследовании поверхностных отложений (0-5 см), отобранных на профиле Ис-фиорда и вблизи о-ва Эдж, которые, в свою очередь, сопоставлялись с палеогеновым гумусовым углем Шпицбергена [Петрова, 1998]. В образце угля максимум *n*-алканов находился в области *n*-C₁₆-*n*-C₂₃, а содержание *n*-C₁₇ в 3.2 раза превышало содержание *n*-C₂₉. Данный парадоксальный результат объяснялся глубиной катагенетической преобразованности изученного образца, определенной по отражательной способности витринита ($R_o > 0.7$). Согласно исследованиям Тиссо и Вельте [Tissot, Welte, 1984] на стадии преобразования $R_o > 0.7$ *n*-алканы утрачивают свои генетические индикаторные свойства и становятся маркерами уровня катагенеза.

TIC: 2437K-04-08-AL-01.D

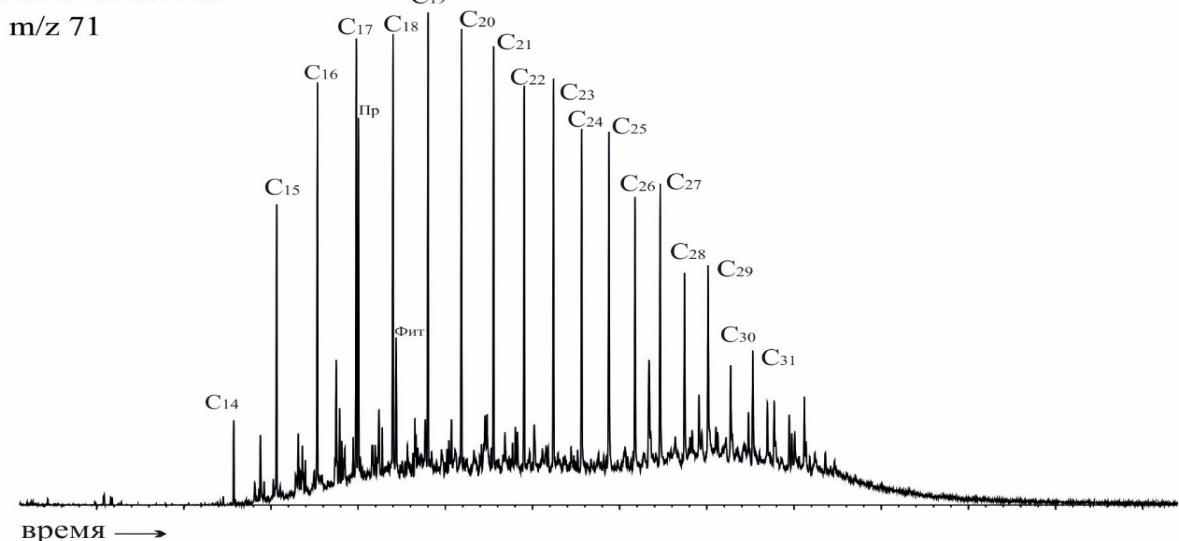


Рис. 2. Масс-фрагментограмма *n*-алканов и изопреноидов.

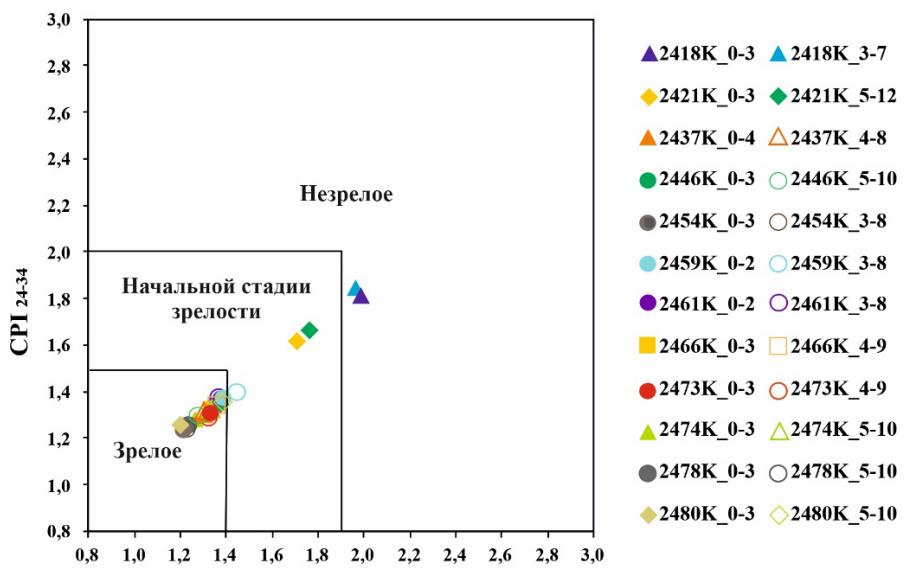


Рис. 3. Характеристика терригенной части РОВ согласно индексам зрелости ОЕР и CPI

$$CPI = ((C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}) / (C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}) + (C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}) / (C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34})) / 2$$
 [Scalan, Smith, 1970].

В рамках данного исследования расчётные значения отражательной способности витринита R_c (основанные на метилфенантреновом индексе - MPI-1) (табл. 2) [Radke, 1988] варьируют от 0.7 до 0.8. На значительный вклад осадочного материала, содержащего термально зрелое вещество, указывает и относительное содержание «литифицированных» (постдиагенетических) компонентов (%Lithic/ Σ C₂₅-C₃₃ до 84.7%) [Yamamoto, Polyak, 2009].

Исключением являются лишь осадки станций 2418 и 2421, в которых значения CPI1 возрастают до 1.5, индекс нечетности соответствует величинам, отражающим незначительный уровень деградации гумусовой составляющей ($\text{OEP}_{27-29} \sim 2.0$), а доля литифицированных компонентов ($\% \text{Lithic}/\Sigma C_{25-C_{33}}$) имеет минимальные значения среди всех изученных осадков (табл. 2). Это, по-видимому, обусловлено отсутствием влияния вблизи этих точек характерного для района работ материала размыва и переотложения коренных пород, содержащих угленосные толщи Шпицбергена (данные сейсмоакустического профилирования).

В районе западной части Шпицбергена изученные ранее осадки (0-37 см) [Morgunova et al., 2019] также обладали характеристиками, сравнимыми с углями южного побережья Иса-фиорда [Cmiel, Fabianska, 2004], включая незначительный уровень преобладания нечетных над четными *n*-алканами, высокий уровень соотношения Пр/Фит (1.8÷12 в углях и около 3.5 для осадков), сопоставимые диапазоны *n*-алканов и изопреноидов: Пр/C₁₇, Фит/C₁₈ – 1.4 и 0.8 в угле и около 1.6 и 0.6 в отложениях соответственно и относительно низкие значения CPI (1.1÷4.2 для углей и около 1.6 для осадков).

Соответственно, полученные в рамках данного исследования результаты анализа *n*-алканов и изопреноидов соответствуют органо-геохимическому фону для северо-западной части акватории Баренцева моря.

Важно отметить, что в триасовых образцах микробиолитов, отобранных с Западного Шпицбергена, о-ва Надежды, о-ва Эдж практически везде был обнаружен высокий уровень преобразованности *n*-алканов в составе РОВ (CPI, OEP_{17} , OEP_{27-1}) [Тугарова, 2014]. Учитывая, что накопление отложений в акватории определяется многими факторами, включая поступление материала с суши, не исключено влияние микробиолитов на степень зрелости РОВ в поверхностных осадках.

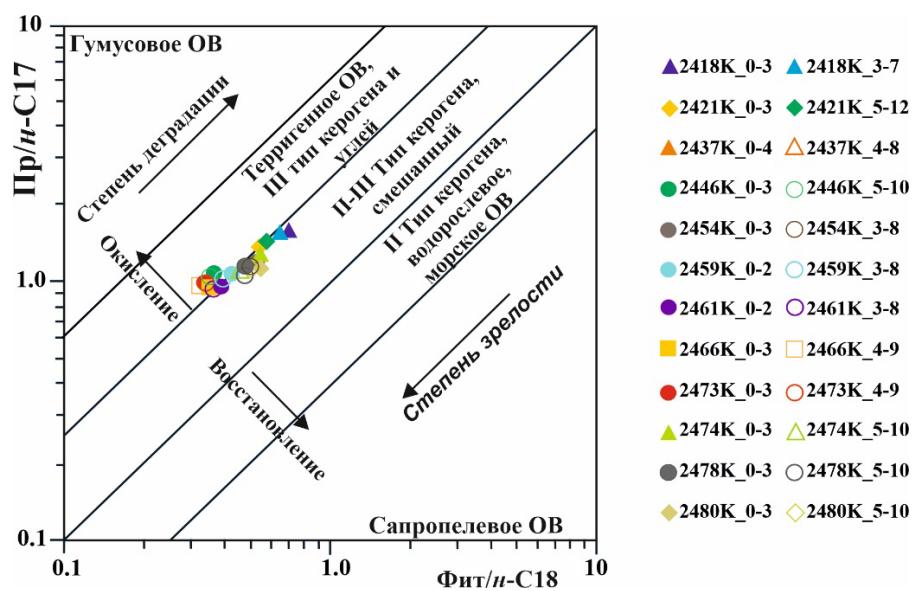


Рис. 4. Характеристика генетического типа и фациальных условий осадконакопления РОВ изученных отложений (диаграмма Кеннона-Кессоу) [Connan, Cassou, 1980].

Наряду с *n*-алканами одними из основных представителей молекулярных маркеров в РОВ являются **стераны** – продукты диагенетического преобразования различного вида стеролов (компонентов мембран эукариотических клеток).

Относительное содержание регулярных стеранов в РОВ отложений позволяет идентифицировать вклад ОВ микроводорослей (холестан – C₂₇), зоопланктона и/или лагунных водорослей (метилхолестан – C₂₈) и высших растений (этилхолестан – C₂₉). Однако, важно отметить, что происхождение стеранов C₂₉ связывают также с развитием

зелёных водорослей, кокколитофорид (*Prymnesiohyceae*) и цианобактерий [Volkman et al., 1986; Li et al., 2018].

Среди всех изученных отложений ненарушенный гомологический ряд регулярных стеранов (C_{27} - C_{29}) не выявлен ни в одном образце. В составе идентифицированных соединений преобладают холестаны (C_{27}) и этилхолестаны (C_{29}), а их соотношение отражает смешанный состав с доминированием последних (табл. 2). При этом следовые содержания стеранов (либо их полное отсутствие) в ряде отложений могут являться результатом деградации этих соединений в ходе созревания и термального преобразования.

Для оценки зрелости органического вещества по стеранам, как правило, используются соединения состава C_{29} . С ростом степени преобразованности РОВ в составе $\alpha\alpha$ -стеранов возрастает относительное содержание более термодинамически стабильных S-изомеров. При этом параметр $C_{29}\alpha\alpha 20S/(20S+20R)$, отражающий процесс термальной изомеризации, является наиболее важным и изменяется от 0 до ~ 0.5 , где максимальные значения соответствуют стадии $>МК_1$ [Peters et al., 2005]. Согласно полученным данным по распределению стеранов (табл. 2), РОВ большинства изученных отложений приближено к области предельных значений, т. е. по своему уровню зрелости приближается к катагенной стадии.

Пентациклические насыщенные УВ (**гопаны**), как и стераны, являются хемофоссилиями. Предшественники гопанов – химические структуры, неизменные составляющие различных прокариот, включая многочисленные виды архей, бактерий и сине-зеленых водорослей [Peters et al., 2005; Конторович и др., 2009]. Незрелыми предшественниками гопанов являются терпеноиды, содержащиеся в клеточных мембранах (гопены, гопаноиды). На стадии седиментогенеза и раннего диагенеза образуются незрелые гопаны ($\beta\beta$ -гопаны) и гопены. На более глубокой (постдиагенетической) стадии трансформации ОВ происходит структурная перестройка гопанов с формированием $\beta\alpha$ - и $\alpha\beta$ -гопанов (зрелые гопаны). Для гопанов состава C_{31} – C_{35} (гомогопаны) происходит также изомеризация из конфигурации R в конфигурацию S. Исходя из этих структурных перестроек формируются границы зрелости РОВ, определяемые по соотношениям $22S/(22S+22R)$ и $\beta\alpha/(\alpha\beta+\beta\alpha)$ [Peters et al., 2005].

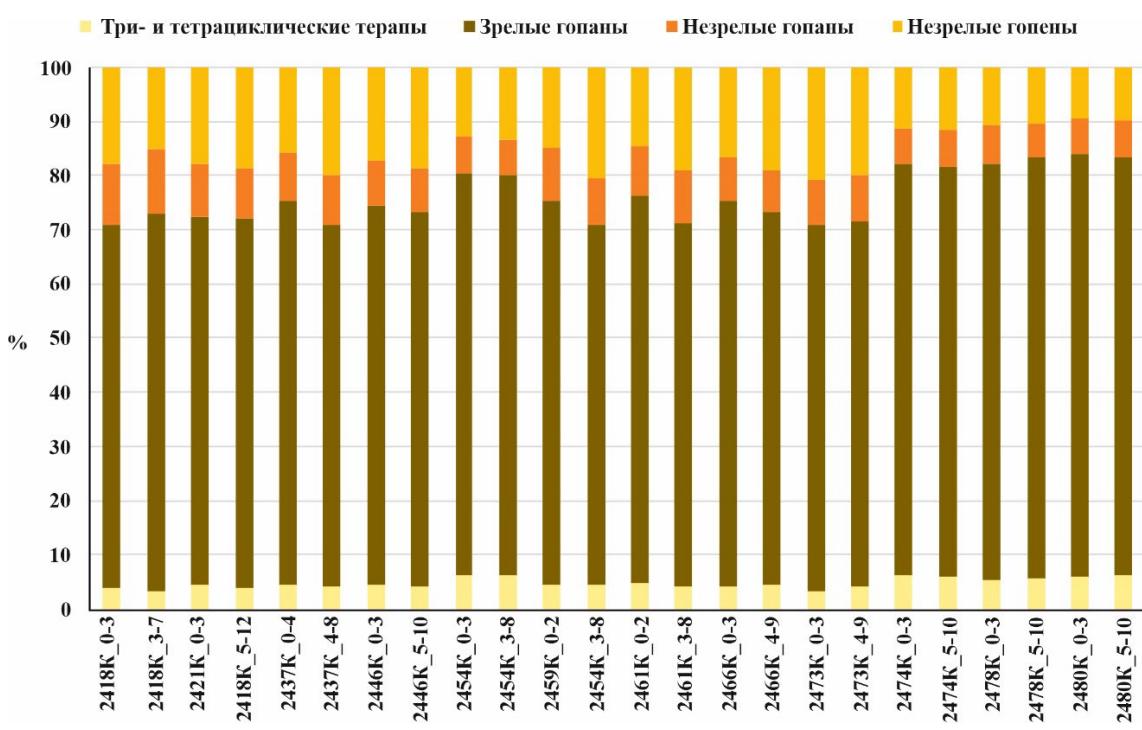


Рис. 5. Распределение основных групп терпанов в РОВ осадков (компонентный состав групп в [Morgunova et al., 2019]).

В составе изученных поверхностных и подповерхностных отложений доминируют гео-структуры (зрелые $\beta\alpha$ - и $\alpha\beta$ -гопаны, S-изомеры гомогопанов), а их соотношения указывают на катагенетический уровень зрелости РОВ ($H_{31} S/(S+R) \sim 0.6$; $H_{29} \beta\alpha/(\alpha\beta+\beta\alpha) \sim 0.2$) (табл. 2; рис. 5). Отношение 18 α -30-норнегопана к норгопану $29Ts/(29Ts+C_{29}) \sim 0.2$, где $29Ts$ более термодинамически устойчивое соединение, так же свидетельствует о том, что изученные осадки достигли уровня мезокатагенеза.

Суммарное содержание полициклических ароматических УВ (ПАУ) в изученных осадках не превышает фоновых значений для северо-западной части Баренцева моря [Dahle *et al.*, 2006; Литвиненко и др., 2016; Morgunova *et al.*, 2019] и варьирует от 944 до 3 865 нг/г. В составе РОВ отложений доминируют такие голоядерные и алкилированные ПАУ как: фенантрен и его алкил-гомологи, алкил-гомологи хризена, алкил-гомологи нафталина, бенз(b,j,k)флуорантен, бенз(a)пирен, бенз(e)пирен, хризен, трифенилен, флуорантен, пирен и метил-гомологи пирена (см. рис. 6).

Большинство этих соединений указывают на смешанную пирогенную и петрогенную природу РОВ. ПАУ пирогенного генезиса характеризуются меньшим количеством алкил-замещенных структур, т.к. алкил-радикалы легче отщепляются под воздействием высоких температур. Так, в случае петрогенного генезиса полиаренов преобладают алкилированные 2-3-ядерные соединения, а в случае пирогенного происхождения, как правило, 4-6-голоядерные компоненты [Халиков, 2024].

Соответственно, доминирование во всех изученных отложениях алкилированных фенантренов, алкилированных хризенов и голоядерного фенантрена, обусловлено петрогенными источниками ПАУ. Этот вывод подтверждается высокими содержаниями дibenзтиофена и его производных, источниками которых являются ископаемая нефть, уголь и газ [Ровинский и др., 1988; Bertilsson *et al.*, 2002], а формирование происходит при умеренной температуре в течении длительного периода времени.

Пирогенные полиарены являются продуктами горения или пиролиза и могут иметь как природные, так и антропогенные источники. В изученных осадках они представлены флуорантеном, пиреном, метилированными пиренами, бенз(a)антраценом, бенз(b,j,k)флуорантеном, бенз(a)пиреном, бенз(e)пиреном, индено(1,2,3-cd) пиреном, бензо(ghi)периленом, дibenз(a,h)антраценом и др. (рис. 6).

ПАУ биогенного происхождения, основными источниками которых являются водоросли, высшие растения и бактерии, в изученных образцах представлены незначительными количествами ретена, кадалена, 3,3,7- trimetiltetragidroхризена и перилена (рис. 6).

Одним из наиболее эффективных способов дифференциации источников ПАУ является анализ соотношений изомерных соединений (имеющих одинаковый молекулярный состав, но разные строения и свойства). Так, менее стабильные «кинетические» изомеры образуются при относительно коротком воздействии высоких температур, и их высокие концентрации в образцах обычно свидетельствуют о воздействии человека и/или поступлении продуктов сгорания, а более стабильные «термодинамические» изомеры преимущественно образуются в процессе длительного диа- и катагенетического созревания. Таким образом, соотношение изомеров позволяет оценить экологическое состояние объекта. Согласно данным по анализу наиболее характерных соотношений изомеров ($\Phi/(F\ell/(F\ell+Pir)=0.4 \div 0.5$; $BaA/(BaA+Xp)=0.1 \div 0.2$; $I(1,2,3-cd)Pir/(I(1,2,3-cd)Pir+B(g,h,i)Per)=0.1 \div 0.3$; $B(e)Pir/B(a)Pir=5.1 \div 8.9$) в изученных отложениях не установлено преобладание продуктов горения биомассы и твердых топлив.

Соотношения неизомерных ПАУ ($(B(a)Pir/(B(a)Pir+Xp)=0.1 \div 0.3$; $B(a)Pir/B(g,h,i)Per=0.3 \div 0.6$) и отношение голоядерных полиаренов к их метилированным производным ($Pir/(Pir+MPir)=0.3 \div 0.4$; $\Phi/(F+MF)=0.2$) также свидетельствуют о преимущественно петрогенной природе вещества с незначительным вкладом других петрогенных и пирогенных источников, таких как продукты сжигания угля, дизельного

топлива/бензина, которые, вероятно, могут поступать в осадки в результате антропогенной активности в акватории, с атмосферным переносом и/или в результате ледового разноса, а также иных факторов.

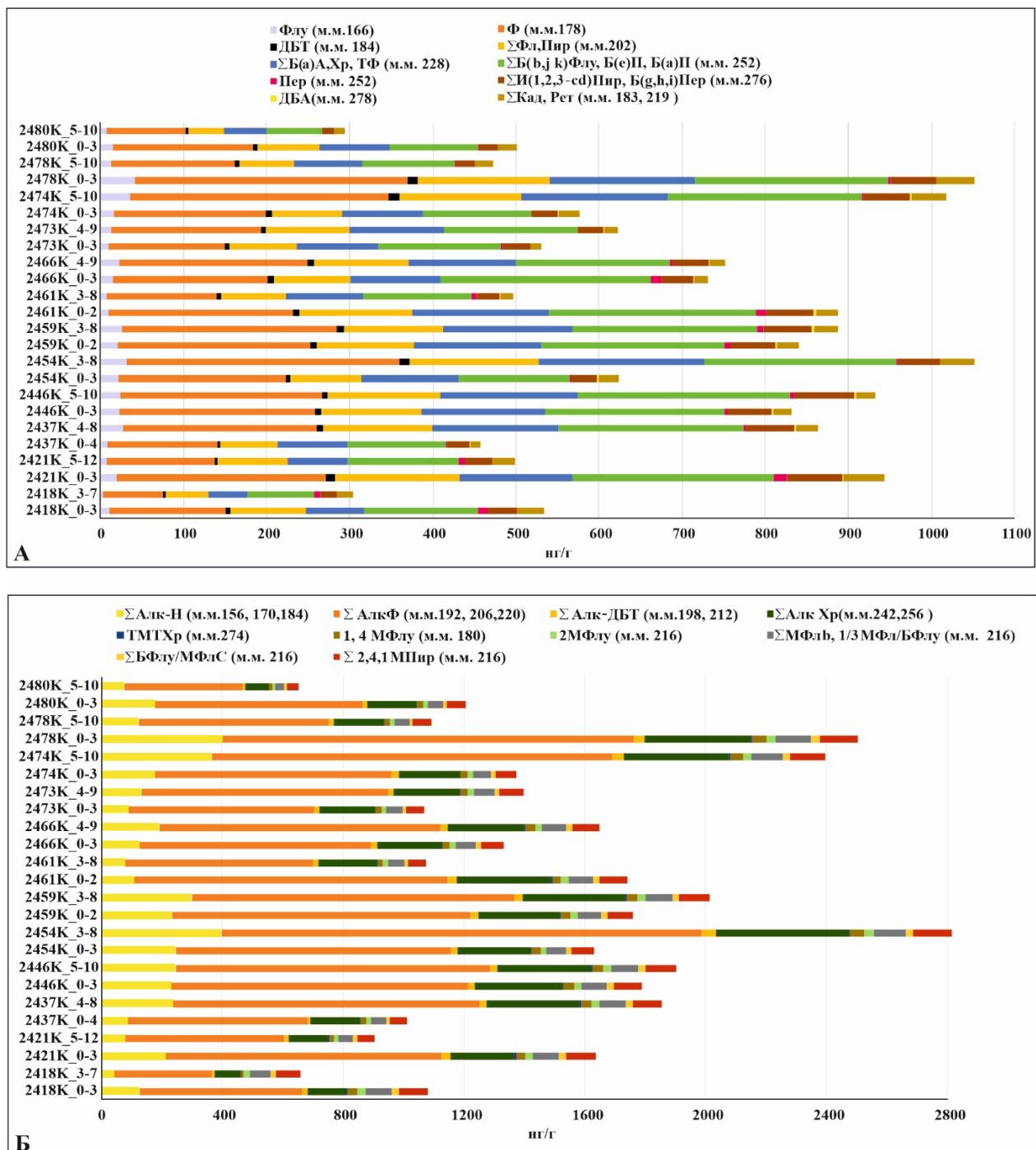


Рис. 6. Распределение голоядерных (А) и алкилированных (Б) ПАУ в РОВ донных осадков.

Примечание: **Флу** – флуорен; **ДБТ** - дибензтиофен; **Б(а)А** – Бенз(а)Антрацен; **Хр** – хризен ; **ТФ** – трифенилен; **ПЕР** – перилен; **ДБА** – дибенз(*a,h*)антрацен; **Φ** – фенантрен; **ФЛ** – флуорантен; **Пир** – пирен ; **И(1,2,3,-cd)Пир** – индено(1,2,3,-cd)пирен; **Б(g,h,i)Пер** – бенз(*g,h,i*)перилен ; **Кад** – кадален; **Рет** – ретен; **Алк-Н** – алкил-нафталин; **ТМТХр** – trimethyltetragidroхризен; **БФлу** – бензфлуорен; **МФлС** – мелил-флуорантен С; **АлкФ** – алкил-фенантрен; **1,4 МФлу** – 1,4 метил-флуорен; **2,4,1 МПир** – 2,4,1 метил-пирен; **Алк-ДБТ** – алкил-дибензтиофен; **2МФлу** – 2метил-флуорен; **Алк Хр** – алкил-хризен; **МФлb** – метил-флуорантен b; **1/3МФл** – 1/3метил-флуорантен.

Выводы. Комплекс полученных органо-geoхимических характеристик поверхностных и подповерхностных отложений района желоба Стур-фиорда (Баренцево море) позволяет заключить, что изученные осадки этой части акватории характеризуются специфическими чертами распределения РОВ, не характерными для современных отложений. По составу *n*-алканов и изопреноидов РОВ преимущественно катагенетически зрелое, что согласуется и с относительным содержание «литифицированных» (постдиагенетических) компонентов, и с расчётными значениями отражательной способности витринита по метилфенантренам. Величины стерановых индексов зрелости РОВ большинства изученных отложений приближаются к предельным значениям, что позволяет говорить о катагенетической стадии его трансформации. В составе исследованных поверхностных и подповерхностных осадков доминируют диагенетически зрелые структуры гопанов, а величины их соотношений соответствуют стадии мезокатагенеза. Доминирование во всех изученных отложениях алкилированных фенантренов, алкилированных хризенов и голоядерного фенантрена, обусловлено петрогенными источниками ПАУ. Соотношение изомеров ПАУ, а также неизомерных соединений полиаренов и голоядерных полиаренов к их метилированным производным свидетельствуют о преимущественно петрогенной природе вещества с незначительным вкладом пирогенных источников, таких как продукты сжигания угля, дизельного топлива/бензина, которые, наиболее вероятно, попадают в осадки в результате антропогенной активности в акватории, с атмосферным переносом и/или в результате ледового разноса.

Необходимо отметить, что схожая картина органо-geoхимических характеристик РОВ была получена и ранее, при исследовании поверхностных отложений, отобранных на профиле Ис-фиорда, вблизи о-ва Эдж [Петрова, 1998] и в районе западной части Шпицбергена [Morgunova *et al.*, 2019]. Отложения, в свою очередь, сопоставлялись с палеогеновым гумусовым углем Шпицбергена и углами южного побережья Ис-фиорда, что в результате позволило подтвердить наличие материала размыва и переотложения коренных пород, содержащих угленосные толщи Шпицбергена (данные сейсмоакустического профилирования) в изучаемом районе.

Соответственно, полученные в рамках данного исследования результаты соответствуют органо-geoхимическому фону для северо-западной части акватории Баренцева моря.

Следует отметить, что в триасовых образцах микробиолитов, отобранных с Западного Шпицбергена, о-ва Надежды, о-ва Эдж практически везде был обнаружен высокий уровень преобразованности РОВ [Тугарова, 2014]. Учитывая, что накопление отложений в акватории контролируется многими факторами, включая поступление материала с суши, не исключено влияние микробиолитов на степень зрелости РОВ в поверхностных осадках.

ЛИТЕРАТУРА

Биогеохимия органического вещества арктических морей / Под ред. Грамберга И.С., Романкевича Е.А. – М.: Наука. – 1982. – 240 с.

Гусев Е.А., Крылов А.А., Сазонов А.Ю., Элькина Д.В., Карпиков А.А., Хоснулина Т.И., Зыков Е.А., Пальцев И.О., Лодочникова А.С., Хохуля А.В., Парфенюк С.Н., Голосной А.С., Бордуков К.Ю., Захаров В.Ю., Крылов А.В. Четвертичные отложения района желоба Стур-фиорд (Баренцево море) // Рельеф и четвертичные образования Арктики, Субарктики и Северо-Запада России. 2024. Выпуск 11, с. 69-80. doi: 10.24412/2687-1092-2024-11-69-80

Конторович А.Э., Кашицев В.А., Данилова В.П. и др. Молекулы-биомаркеры в ископаемом органическом веществе и нафтидах докембрийских и фанерозойских пород Сибири. СПб.: ВНИГРИ. 2009. 108 с.

Литвиненко И.В., Моргунова И.П., Петрова В.И., Куршева А.В. Углеводороды в донных осадках шельфа Шпицбергена: источники и специфика распределения //

Материалы XIII-ой Всероссийская научной конференции с международным участием «Комплексные исследования природы Шпицбергена и прилегающего шельфа». – Ростов-на-Дону, Изд-во ЮНЦ РАН. 2016. С. 218–224.

Органическое вещество донных отложений полярных зон Мирового океана/ Под ред. Данюшевской А.И. Л.: Недра 1990. 280 с.

Петрова В.И. Геохимия полициклических ароматических углеводородов в донных осадках Мирового океана. Диссертация на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук. 1998.296 с.

Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеоиздат. 1988. 224 с.

Система Баренцева моря / под ред. академика А.П. Лисицына. М.: ГЕОС. 2021. 672 с.

Тугарова М.А. Микробиолиты триаса архипелага Шпицберген // Труды ВНИИОкеангеология. 2014. Т. 227. 198 с.

Халиков И.С. Оценка возможности диагностики источников загрязнения атмосферного воздуха полициклическими ароматическими углеводородами по их компонентному составу: Монография. ФГБУ «НПО «Тайфун» Росгидромета России. – Тамбов: Издательство Юконф. 2024. 80 с.

Bertilsson S., Widenfalk A. Photochemical degradation of PAHs in freshwaters and their impact on bacterial growth – influence of water chemistry // Hydrobiologia. 2002. Vol. 469. P. 23–32. doi: 10.1023/A:1015579628189

Cmiel S.R., Fabianska M.J. Geochemical and petrographic properties of some Spitsbergen coals and dispersed organic matter // International Journal of Coal Geology. 2004. Vol. 57. Is. 2. P. 77–97. doi: 10.1016/j.coal.2003.09.002

Connan J., Cassou A. Properties of gases and petroleum liquids derived from terrestrial kerogen at various maturation level // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1980. Vol. 44. №1. P. 10–23. doi: 10.1016/0016-7037(80)90173-8

Dahle S., Savinov V., Petrova V., Klungsøy J., Savinova T., Batova G., Kursheva A. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Norwegian and Russian Arctic marine sediments: concentrations, geographical distribution and sources // Nor. J. Geol. 2006. Vol. 86. P. 41–50.

Li L., Yao G.Q., Cai M.J., Liu Y.H. Organic petrology and geochemistry of mudstones from the lower Shahejie Formation in the Tanggu area of eastern China: evidence for the presence of an ancient saline lake // Geologica Acta. 2018. Vol.16. №1. P. 45–64. doi: 10.1344/GEOLOGICA2018.16.1.3

Morgunova I.P., Petrova V.I., Litvinenko I.V., Kursheva A.V., Batova G.I., Renaud P. E., Granovitch, A.I. Hydrocarbon molecular markers in the Holocene bottom sediments of the Barents Sea as indicators of natural and anthropogenic impacts // Marine Pollution Bulletin. 2019. Vol. 149, 110587. doi: 10.1016/j.marpolbul.2019.110587

Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The Biomarker Guide: vol. 2. Biomarkers and isotopes in petroleum systems and Earth history, second ed. Cambridge University Press, Cambridge. 2005. 1155 p.

Petrova V.I., Batova G.I., Kursheva A.V., Litvinenko I.V., Morgunova I.P. Molecular geochemistry of organic matter of Triassic rocks in the northeastern part of the Barents Sea: the influence of tectonic and magmatic processes // Russian Geology and Geophysics. 2017. Vol.58. P. 322–331. doi: 10.1016/j.rgg.2016.09.008

Radke M. Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils // Marine and Petroleum Geology. 1988. Vol 5. Is. 3. P. 224–236. doi: 10.1016/0264-8172(88)90003-7

Scalan R.S., Smith J.E. An improved measure of the odd-even predominance in the normal alkanes of sediment extracts and petroleum // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1970. Vol. 34 Is. 5. P. 611–620. doi: 10.1016/0016-7037(70)90019-0

Tissot B.P., Welte D.H. Petroleum Formation and Occurrence. Springer, Heidelberg. 1984. 702 p.

Volkman J.K., Maxwell J.R. Acyclic isoprenoids as biological markers // *Geochemistry and Geophysics*. 1986. Vol. 24. P. 1–42.

Yamamoto M., Polyak L. Changes in terrestrial organic matter input to the Mendeleev Ridge, Arctic Ocean during the Late Quaternary // *Global and Planetary Change*. 2009. Vol. 68. Is. 1-2. P. 30–37. doi: 10.1016/j.gloplacha.2009.03.012

GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE DISPERSED ORGANIC MATTER OF QUATERNARY BOTTOM SEDIMENTS FROM STORFJORDEN THROUGH (BARENTS SEA)

Litvinenko I.V.^{1, 2}, Kursheva A.V.¹, Morgunova I.P.¹

¹ VNII Okeangeologia, St. Petersburg, Russia

² St.-Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

The studied Quaternary sediments of the Storfjorden Trough area in the Barents Sea are characterized by specific features of organic matter (OM) distribution that are not typical of modern sediments. The high contents of kerogen, the composition of n-alkanes and isoprenoids, as well as the values of hopane and sterane maturity indices indicate the catagenetic stage of its transformation. The dominance of phenanthrene, alkylated phenanthrenes, and alkylated chrysenes in all the studied sediments is due to petrogenic sources of PAHs.

Keywords: *dispersed organic matter, biomarkers, bottom sediments, Storfjord, Barents Sea*

REFERENCES:

Bertilsson S., Widenfalk A. Photochemical degradation of PAHs in freshwaters and their impact on bacterial growth – influence of water chemistry // *Hydrobiologia*. 2002. Vol. 469. P. 23–32. doi: 10.1023/A:1015579628189

Biogeochemistry of organic matter in the Arctic seas / Ed. by Gramberg I.S., Romankevich E.A. Moscow: Nauka. 1982. 240 p. (in Russian)

Gusev E.A., Krylov A.A., Sazonov A.Yu., Elkina D.V., Karpikov A.A., Khosnullina T.I., Zykov E.A., Paltsev I.O., Lodochnikova A.S., Khokhulya A.V., Parfenyuk S.N., Rikhman M.A., Rogova I.V., Golosnoy A.S., Bordukov K.Yu., Zakharov V.Yu., Krylov A.V. Quaternary sediments of the Storfjorden through (Barents sea) // Relief and Quaternary deposits of the Arctic, Subarctic and North-West Russia. 2024. Issue 11. P. 69–80. doi: 10.24412/2687-1092-2024-11-69-80

Cmiel S.R., Fabianska M.J. Geochemical and petrographic properties of some Spitsbergen coals and dispersed organic matter // *International Journal of Coal Geology*. 2004. Vol. 57. Is. 2. P. 77–97. doi: 10.1016/j.coal.2003.09.002

Connan J., Cassou A. Properties of gases and petroleum liquids derived from terrestrial kerogen at various maturation level // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1980. Vol. 44. №1. P. 10–23. doi: 10.1016/0016-7037(80)90173-8

Dahle S., Savinov V., Petrova V., Klungsøy J., Savinova T., Batova G., Kursheva A. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Norwegian and Russian Arctic marine sediments: concentrations, geographical distribution and sources // *Nor. J. Geol.* 2006. Vol. 86. P. 41–50.

Khalikov I.S. Assessment of the possibility of diagnosing sources of atmospheric air pollution with polycyclic aromatic hydrocarbons based on their component composition: Monograph. FSBI "NPO "Typhoon" of Roshydromet of Russia. Tambov: Yukon Publishing House. 2024. 80 p. (in Russian)

Kontorovich A.E., Kashirtsev V.A., Danilova V.P., et al. Biomarker molecules in fossil organic matter and naphthalenes of Precambrian and Phanerozoic rocks of Siberia. St. Petersburg: VNIGRI. 2009. 108 p. (in Russian).

Li L., Yao G.Q., Cai M.J., Liu Y.H. Organic petrology and geochemistry of mudstones from the lower Shahejie Formation in the Tanggu area of eastern China: evidence for the presence of an ancient saline lake // *Geologica Acta*. 2018. Vol. 16. №1. P. 45–64. doi: 10.1344/GEOLOGICA2018.16.1.3

Litvinenko I.V., Morgunova I.P., Petrova V.I., Kursheva A.V. Hydrocarbons in the bottom sediments of the Spitsbergen shelf: sources and distribution specifics // Proceedings of the XIII All-Russian scientific conference with international participation "Comprehensive studies of the nature of

Spitsbergen and the adjacent shelf". Rostov-on-Don, Publishing House of the Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. 2016. P. 218–224. (in Russian)

Morgunova I.P., Petrova V.I., Litvinenko I.V., Kursheva A.V., Batova G.I., Renaud P. E., Granovitch, A.I. Hydrocarbon molecular markers in the Holocene bottom sediments of the Barents Sea as indicators of natural and anthropogenic impacts // *Marine Pollution Bulletin*. 2019. Vol. 149, 110587. doi: 10.1016/j.marpolbul.2019.110587

Organic matter of bottom sediments of the polar zones of the World Ocean / Ed. Danyushevskaya A.I. L.: Nedra. 1990. 280 p. (in Russian)

Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The Biomarker Guide: vol. 2. Biomarkers and isotopes in petroleum systems and Earth history, second ed. Cambridge University Press, Cambridge. 2005. 1155 p.

Petrova V.I. Geochemistry of polycyclic aromatic hydrocarbons in bottom sediments of the World Ocean. Dissertation for the degree of Doctor of Geological and Mineralogical Sciences. – 1998. 296 p. (in Russian)

Petrova V.I., Batova G.I., Kursheva A.V., Litvinenko I.V., Morgunova I.P. Molecular geochemistry of organic matter of Triassic rocks in the northeastern part of the Barents Sea: the influence of tectonic and magmatic processes // *Russian Geology and Geophysics*. 2017. Vol.58. P. 322–331. doi: 10.1016/j.rgg.2016.09.008

Rovinsky F.Ya., Teplitskaya T.A., Alekseeva T.A. Background monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons. L.: Gidrometeoizdat. 1988. 224 p. (in Russian)

Radke M. Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils // *Marine and Petroleum Geology*. 1988. Vol 5. Is. 3. P. 224–236. doi: 10.1016/0264-8172(88)90003-7

Scalan R.S., Smith J.E. An improved measure of the odd-even predominance in the normal alkanes of sediment extracts and petroleum // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1970. Vol. 34 Is. 5. P. 611–620. doi: 10.1016/0016-7037(70)90019-0

The Barents Sea System / edited by Academician A. P. Lisitsyn. Moscow: GEOS. 2021. 672 p. (in Russian)

Tissot B.P., Welte D.H. Petroleum Formation and Occurrence. Springer, Heidelberg. 1984. 702 p.

Tugarova M.A. Microbiolliths of the Triassic of the Spitsbergen Archipelago / Proceedings of the VNIIookeangeologia. Vol. 227. St. Petersburg: VNIIookeangeologia. 2014. 198 p. (in Russian)

Volkman J.K., Maxwell J.R. Acyclic isoprenoids as biological markers // *Geochemistry and Geophysics*. 1986. Vol. 24. P. 1–42.

Yamamoto M., Polyak L. Changes in terrestrial organic matter input to the Mendeleev Ridge, Arctic Ocean during the Late Quaternary // *Global and Planetary Change*. 2009. Vol. 68. Is. 1-2. P. 30–37. doi: 10.1016/j.gloplacha.2009.03.012