

УГЛЕВОДОРОДЫ В ЛИТОРАЛЬНЫХ ОСАДКАХ И МАРШЕВЫХ ПОЧВАХ ЮГО-ЗАПАДНОГО ПОБЕРЕЖЬЯ БАРЕНЦЕВА МОРЯ

© 2023 г. А. В. Куршева^{а, *}, И. П. Моргунова^а, В. И. Петрова^а, И. В. Литвиненко^{а, б}

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение “Всероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов Мирового океана им. академика И.С. Грамберга (ФГБУ “ВНИИОкеангеология”),
Английский пр., 1, Санкт-Петербург, 190121 Россия

^бСанкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле,
Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: A.Kursheva@mail.ru

Поступила в редакцию 13.03.2023 г.

После доработки 04.04.2023 г.

Принята к публикации 05.04.2023 г.

По результатам хромато-масс-спектрометрического изучения состава и распределения углеводородов (*n*-алканов, изопреноидов, стеранов, гопанов, полициклических ароматических углеводородов и их алкилгомологов) охарактеризованы генезис, фациальные условия осадконакопления, степень преобразования органического вещества донных отложений и маршевых почв юго-западного побережья Баренцева моря. Осуществлена оценка влияния уровней токсичности полиаренов на биоту, населяющую приливно-отливные зоны побережья. Выявлены районы с повышенной антропогенной нагрузкой (литораль восточного Тана-фьорда, деревни Киберг, Абрам-мыса, поселка Мишуково, устья реки Кулонга, кутовой части губы Ярнышная, бухты Оскара), свидетельствующие о неблагоприятном экологическом состоянии приливно-отливных зон побережья Баренцева моря.

Ключевые слова: углеводороды, литораль, соленые марши, биомаркеры, ПАУ, токсичность, побережье Баренцева моря

DOI: 10.31857/S0016752523090078, **EDN:** WNYHYE

ВВЕДЕНИЕ

В настоящий момент Баренцевоморский регион является одним из самых крупных нефтегазовых бассейнов Арктики, на побережье которого активно ведется хозяйственная деятельность, направленная на развитие инфраструктуры для освоения шельфовых месторождений, что увеличивает риск загрязнения приливно-отливных зон (Vambulyak et al., 2015; Соснин, Куранов, 2018; Патин, 2017). Прибрежные экосистемы (особенно в кутовых частях заливов и бухт) подвержены значительной антропогенной нагрузке, поскольку именно здесь расположены урбанизированные территории, порты, нефтеперегрузочные терминалы и, соответственно, концентрируются загрязняющие вещества, попадающие как со стороны берега, так и со стороны моря. С этой точки зрения побережья Баренцева моря представляют особый интерес для изучения как модельные районы в связи с вариациями их геологического, геоморфологического и биологического разнообразия и, как следствие, изменчивостью органо-геохимических характеристик и чувствительности к загрязнениям (Панов, 1940; Тарасов, Алексеев, 1985; Айбулатов, 2005; АМАР, 2010; Boitsov et al., 2020).

Одним из ключевых факторов химического стресса для арктического побережья является загрязнение углеводородами (УВ) (АМАР, 1997; Dahle et al., 2006; Бойцов et al., 2009; Немировская, 2013). Их детальное изучение дает необходимую информацию об источниках органического вещества (ОВ), его термической зрелости и процессах биodeградации, данные об интенсивности которых можно получить, сравнивая характеристики УВ соединений — *n*-алканов, изопреноидов, стеранов, гопанов и полициклических ароматических углеводородов — ПАУ (Eglinton, Murphy, 1969; Peters et al., 2005). Соответственно, комплексное изучение состава УВ рассеянного ОВ (РОВ) в осадках и почвах баренцевоморского мелководья является необходимым этапом в экологическом мониторинге Арктического побережья.

ПАУ — наиболее важная группа молекулярных маркеров с точки зрения наличия в отложениях и почвах УВ нефтяного ряда, в том числе опасных и токсичных компонентов топлив и продуктов их горения (АМАР, 1997, 2010; Honda, Suzuki, 2020). Традиционно при определении фоновых органо-геохимических характеристик арктических районов и оценке уровня их загрязнения используется

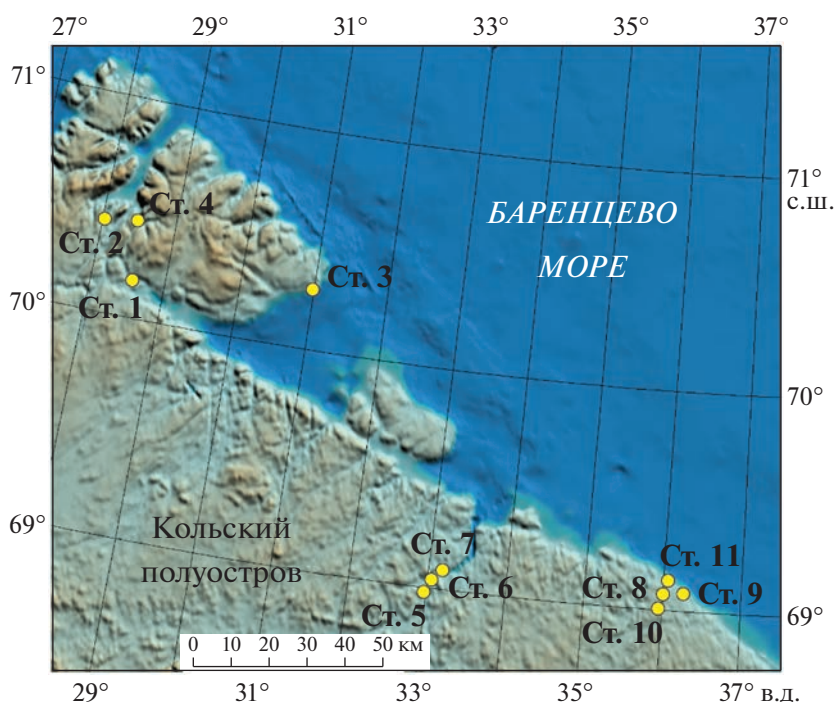


Рис. 1. Карта-схема расположения станций отбора проб.

группа из 16 приоритетных ПАУ (U.S. EPA, 2005). Однако, согласно недавним исследованиям (Keith, 2015; Meyer et al., 2014; Richter-Brockmann, Achten, 2018), этот список следует значительно расширить, включив в него и другие голоядерные и алкилированные полиарены, токсичность которых ранее не принималась во внимание из-за их естественного происхождения и/или широкого распространения в окружающей среде.

Наряду с этим важно учитывать разный вклад индивидуальных соединений в общую токсичность ПАУ (TEQ – toxic equivalent) (Nisbet, La-Goy, 1992), а также критерии качества осадков для жизнедеятельности биоты. В данной работе мы рассматриваем критерии, отражающие пороговые уровни содержания индивидуальных соединений в отложениях, ниже которых их токсичность возможна с вероятностью не более 10% (ERL – effect range low) и не более 50% (ERM – effect range medium) (Long et al., 1995; MacDonald et al., 2003). Такой комплексный подход к оценке экологического состояния среды и входящих в ее состав биообъектов имеет ключевое значение и необходим наряду с традиционным определением суммы 16 приоритетных ПАУ и источников их происхождения (пирогенные, нефтидогенные и биогенные).

Целью данного исследования является изучение углеводородов в донных отложениях и маршевых почвах различных приливно-отливных зон (соленых маршей, каменистых и илисто-пес-

чаных литоралей) баренцевоморского побережья для оценки их современного состояния и выявления районов с повышенной антропогенной нагрузкой.

Задачи исследования состоят в характеристике группового состава ОВ, изучении молекулярного состава углеводородных биомаркеров (*n*-алканы, изопреноиды, цикланы) и углеводородных маркеров – ПАУ и их алкилгомологов в донных осадках и маршевых почвах юго-западного побережья Баренцева моря, а также в определении влияния уровней токсичности полиаренов на организмы, обитающие в исследованных отложениях.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалом исследования послужили пробы донных отложений и почв, отобранные при помощи ручного пробоотборника “Робур-Ил” во время отливов на норвежской и российской территории Баренцевоморского побережья летом 2019–2020 гг. (рис. 1).

Станции пробоотбора на побережье Норвегии располагались в кутовой части Варангер фьорда (ст. 1), западной (Смальфьорд) и восточной (Аустертана) части Тана-фьорда (ст. 2, 3 соответственно) и в районе деревни Киберг (ст. 4). На российском побережье Баренцева моря точки отбора находились в Кольском заливе – в районах Амбрам-мыса (ст. 5), поселка Мишуково (ст. 6), в устье реки Кулонга (ст. 7) и на побережье Восточ-

ного Мурмана — в губе Ярнышной (ст. 8, 10), губе Порчниха (ст. 9), бухте Оскара (ст. 11). Пробоотбор осуществлялся в приливно-отливной зоне по профилю сублитораль-литораль-супралитораль/марш. Пробы с сублиторали отбирались из-под воды чуть ниже уреза воды в период максимального отлива. Пробы литорали были отобраны в средней части. Положение супралиторали всегда было выше среднего уровня литорали и зависело от типа побережья: на открытых участках берега она располагалась в самой верхней зоне литорали/(далее — супралитораль), а в затишных участках — в самой верхней зоне литорали, в зоне галофитной растительности на соленом марше (далее — марш, маршевые почвы). Интервалы отбора по колонке были определены в соответствии со сменной литологического состава изучаемых отложений и почв. Общее количество проб составило 42 образца, отобранных из 11 разрезов.

Предложенная схема опробования позволяет детально охарактеризовать и выявить особенности пространственного распределения РОВ, оценить изменения интенсивности влияния антропогенной нагрузки в зависимости как от зоны и типа литорали, где были отобраны пробы, так и от непосредственного расположения станций пробоотбора (близость населенного пункта/пирса, порта и т.д.). Кроме этого, данный подход эффективен для оценки изменений характера загрязнения во времени, влияния на него природных условий акватории (размыв, переотложение осадочного вещества, застойные лагуны), а также для установления нагрузки на биологические сообщества, населяющие прибрежную территорию, с помощью геохимических индексов токсичности.

Донные отложения и пробы почв для камеральных исследований помещали в стерильную тару и сохраняли при -18°C . В стационарной лаборатории образцы были лиофильно высушены (Scanvac CoolSafe Freeze Dryer), измельчены, отситована фракция с величиной зерна 0.25 мм, квартованием отобраны навески для экстракции органических веществ.

Аналитическая процедура исследования ОВ включала: определение содержания органического ($\text{C}_{\text{орг}}$) и карбонатного ($\text{C}_{\text{карб}}$) углерода методом Кнопа (химическое сжигание), сокслетную экстракцию битумоидов ($\text{A}_{\text{хл}}$ — экстракция хлороформом, $\text{A}_{\text{сп-б}}$ — экстракция спиртобензолом), определение их группового состава, включая определение содержания гуминовых кислот (ГК) и остаточного ОВ (ООВ), хроматографическое фракционирование с выделением суммы циклано-алкановой и ароматической фракций УВ, ГХ-МС анализ *n*-алканов, изопреноидов, цикланов и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ).

ГХ-МС анализ углеводородной фракции проводили на комплексе Agilent Technologies 6850/5973 с

квадрупольным масс-детектором и программным пакетом обработки аналитической информации (Петрова и др., 2017; Morgunova et al., 2019). Все соединения были определены путем сравнения их времен удерживания и масс-спектров со стандартными образцами (Supelco 47930-U, 46955-U, 49451-U; Chiron AS 2634.27-5UG, AS 0613.30-100-10, AS 2616.31-10UG, AS 2635.27-5UG, AS 0976.29-10-IO, AS 2646.30-10UG, AS 9876.16-50-IO, AS 9877.16-50-IO, AS 1693.16-500-IO), библиотеками NIST и WILEY, и/или с опубликованными данными (Stout, 1992; George et al., 2008; Meyer et al., 2014).

Анализ алифатических и циклических УВ проводили на капиллярной колонке HP DB 30 м $\times$ 0.25 мм с неподвижной фазой: 5%-й фенил- и 95%-й метилсиликон; газ-носитель — гелий, скорость потока 1.2 мл/мин; температура инжектора 320°C . Температурный режим анализа: от 50 до 320°C по $3^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, затем удерживание 7 мин при 320°C . Детектирование — по полному ионному току (SCAN от 50 до 500 m/z , 70 эВ). *n*-Алканы и изопреноиды идентифицировали по селективному иону 71 m/z , циклановые УВ по m/z 191 и 217, 218.

Анализ полиароматических УВ проводили на той же колонке; газ-носитель — гелий, скорость потока 1.2 мл/мин; температура инжектора 290°C . Температурный режим анализа: от 60 до 200°C по $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, далее до 300°C по 10°C и удерживание 5 мин при 300°C . Детектирование — по полному ионному току (SCAN от 50 до 500 m/z , 70 эВ). Голоядерные ПАУ идентифицировали по селективным ионам m/z 128, 166, 178, 202, 228, 252, 276, 278; алкилированные — по селективным ионам m/z 156, 165, 170, 183, 184, 192, 206, 216, 219, 220, 234, 242, 256, 274, 324.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вещественный состав отложений в литоральной зоне определяется преимущественно геологическим строением и литолого-петрографическим составом пород, слагающих дно исследуемой акватории и побережье, отражая специфику характеристик РОВ как донных осадков, так и почв/грунтов в вышерасположенной части берега, которая представлена либо абразионным типом (формируются терригенные отложения: от глыб до песков), либо аккумулятивным (песчаные и галечные пляжи). На низменных берегах, затопляемых во время высоких приливов/нагонов, образуются марши — водно-болотные луга с илистыми или песчано-илистыми наносами.

Характеристика группового состава органического вещества

Содержание органического углерода ($\text{C}_{\text{орг}}$, табл. 1) в изученных разрезах изменяется в преде-

лах от 0.1 до 9.0%, а в его распределении прослеживается роль гранулометрического контроля, т.е. наблюдается закономерное увеличение в ряду пески-глины (Вассоевич, 1973).

В целом, изученные отложения характеризуются невысоким содержанием $C_{орг} < 2\%$, за исключением проб, отобранных с супралиторалей/маршей, где зафиксированы наибольшие концентрации гуминовых кислот (ГК до 12.9%), что обусловлено смешением песчаных наносов с почвами, обогащенными гумусом.

В составе растворимых компонентов РОВ наблюдаются значительные вариации отношения полярных и неполярных соединений ($A_{хл}/A_{сп-б} = 0.2-4.8$, табл. 1), что свидетельствует о смене окислительно-восстановительных условий осадконакопления.

Степень битуминизации РОВ (коэффициент β) изменяется от 0.4 до 52.4%. При этом отложения с высоким значением β характеризуются, как правило, минимальными значениями ООВ (нерастворимой в водных растворах щелочей и в органических растворителях части ОВ). Это может быть обусловлено поступлением в осадки УВ нефтяного ряда, ввиду близости части отобранных для исследований образцов к населенным пунктам и шоссейным дорогам, а также наличием судоремонтного завода/базы/пирса для обслуживания судов (ст. 3, 5, 6, 7, 11). В групповом составе битумоидов не выявлены значительные отклонения от фоновых характеристик прибрежно-шельфовых осадков западно-арктического региона (Романкевич, 1977; Данюшевская и др., 1990; Morgunova et al., 2021). Содержание УВ в отложениях и почвах колеблется от 0.0002 до 0.3%, а состав УВ преимущественно циклано-алкановый (до 88.2%), однако в ряде проб доля ароматической составляющей превышает 40% (табл. 1). При этом содержание нерастворимых компонентов достигает 99.0%, что, вероятно, связано с присутствием в составе отложений РОВ постдиагенетического уровня трансформации, поступившего в осадки в результате размыва и переотложения древних пород.

Характеристика углеводородных молекулярных биомаркеров

Биомаркеры (*n*-алканы, изопреноиды, стераны, гопаны) частично наследуют структуру и стереохимию соединений, входящих в состав клеточных компонентов и несут информацию о генезисе исходного ОВ, что позволяет оценить вклад различных источников в формирование отложений, охарактеризовать условия их накопления и уровень преобразования (Вассоевич, 1958; Eglinton, Murphy, 1969; Успенский, 1970; Peters et al., 2005).

***n*-Алканы и изопреноиды.** В составе *n*-алканов РОВ изученных проб высокомолекулярные гомологи, генетически связанные с наземной растительностью, доминируют над низкомолекулярными соединениями ($n-C_{15-19}/n-C_{27-31} \sim 0.4$), отвечающими за участие гидробионтов в процессе формирования РОВ осадков и почв (табл. 2). При этом характер распределения *n*-алканов не является единообразным для всех изученных образцов, что свидетельствует о различиях в составе исходного ОВ и его источников и находит подтверждение в широких вариациях значений коэффициента нечетности ($CPI(1) = 1.1-7.4$), уровня преобразования короткоцепочечных и длинноцепочечных *n*-алканов ($OEP_{17-19} = 0.7-18.2$; $OEP_{27-31} = 1.7-13.0$) и в соотношениях изопреноидов ($Пр/Фит = 0.5-1.5$).

В отложениях, отобранных на сублиторали и литорали в большинстве изученных станций (ст. 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11), в составе низкомолекулярных *n*-алканов доминировали соединения *n*- C_{18} , *n*- C_{20} , а значение индекса нечетности варьировало $CPI(1): 1.1-2.2$. Такое преобладание четных *n*-алканов в верхнем слое отложений связывают с наличием в составе РОВ продуктов биodeградации нафтидогенных компонентов, с бактериальным разложением водорослевого детрита, либо с вкладом продуктов жизнедеятельности микробиоты (Nishimura, Baker, 1986; Лейн и др., 2013).

Доминирование четных *n*-алканов было зафиксировано нами и раньше в осадках, отобранных на сублиторали и литорали побережья Тромсе (Норвегия) (Morgunova et al., 2021), где их наличие на фоне “нафтенного горба” в высокомолекулярной области и низкие величины $CPI(1) \sim 1$, были связаны с антропогенным влиянием (нефтеналивной терминал и стоянка яхт).

Генетический тип исходного ОВ, особенности условий осадконакопления и уровень термальной зрелости РОВ изученных отложений наглядно иллюстрирует диаграмма Коннана–Кассоу (рис. 2) (Connan, Cassou, 1980). Так, согласно соотношениям изопреноидных коэффициентов ($Пр/C_{17}$ и $Фит/C_{18}$), РОВ осадков и почв имеет смешанный генезис, а фациальные условия его формирования характеризуются как преимущественно мелководно-морские и/или лагунные.

При этом наибольшей деградации РОВ подверглось в пробах, отобранных на литорали восточного Тана-фьорда (ст. 4-1 (0-2)), в западной части Кольского залива (ст. 5-1, 6-0, 6-2, 7-1, 7-2) и в бухте Оскара (ст. 11-0, 11-2) Дальние Зеленцы. Важно отметить, что в составе РОВ отложений ст. 4-1 (0-2), 5-1, 11-2 доминируют короткоцепочечные *n*-алканы, индекс нечетности снижается до $CPI(1) \sim 1.2$ и наличие УВ “горба” в высокомолекулярной области на хроматограммах (рис. 3) подтверждают присутствие нефтепродуктов и ан-

Таблица 1. Геохимическая характеристика РОВ

№ п.п.	№ пробы	Расположение на профиле/интервал отбора, см	Литологическая характеристика	Содержание в осадке, %			A _{хл} /A _{сп-б}	ООВ в ОВ, %	β*	% УВ в осадке	Состав УВ, %	
				C _{карб}	C _{орг}	ГК					цикл.- алкан.	аром.
1	Варангер фьорд (Varangerfjord, Varangerbotn), марш											
2	1-0	Сублитораль/0-14	Ил с песч. примесью	0.01	0.3	0.01	0.7	94.5	2.8	0.001	75.0	25.0
3	1-1	Литораль/0-17	Глина	0.01	0.5	0.12	0.5	81.5	2.8	0.003	74.4	25.6
4	1-2	Супралитораль/0-2	Дерн	0.03	9.0	8.49	1.0	42.2	5.6	0.021	72.7	27.3
5	1-2	Супралитораль/2-10	Глина	0.01	0.9	0.59	1.4	59.6	3.8	0.002	76.2	23.8
6	Тана-фьорд западный (Tanafjord, Smalfjorden), марш											
7	2-0	Сублитораль/0-2	Глина с песч. примесью	0.02	0.3	4.05	1.6	—	40.7	0.006	72.7	27.3
8	2-0	Сублитораль/2-16	Песок, камни	0.06	0.2	0.01	0.5	88.9	5.1	0.002	75.0	25.0
9	2-1	Литораль/0-2	Глина с песч. примесью и ед. раст. остатк.	0.04	0.3	0.20	1.1	56.3	6.8	0.002	83.3	16.7
10	2-1	Литораль/2-10	Т.-кор. песок	0.07	0.4	0.04	0.3	90.2	1.9	0.002	81.3	18.8
11	2-2	Марш/0-2	Травян. поверхность	0.02	2.0	0.84	1.8	64.7	14.6	0.024	73.3	26.7
12	2-2	Марш/2-10	Глина с песком, растит. остатк. и камнями	0.02	0.6	0.25	1.0	74.9	2.7	0.002	70.0	30.0
13	д. Кибберг (Kiberg, Vardø) каменистая литораль											
14	3-0	Сублитораль/1-15	Песок с ед. включениями ракушняка	0.06	0.2	0.00	1.6	97.7	2.6	0.001	71.4	28.6
15	3-1	Литораль/0-15	Песок с ед. включениями ракушняка	0.16	0.4	0.00	1.0	98.8	1.1	0.001	71.4	28.6
16	3-2	Супралитораль/2-10	Дерн, камни	0.04	6.3	4.49	0.7	55.3	4.2	0.012	66.7	33.3
17	Тана-фьорд восточный (Tanafjord, Austertana, Leigrodden), марш											
18	4-0	Сублитораль/0-2	Коричневая глина с песч. примесью	0.03	1.0	0.30	1.5	72.2	13.0	0.004	72.2	27.8
19	4-0	Сублитораль/2-8	Черн. глина с песч. примес. и камнями	0.01	0.5	0.09	0.2	88.8	0.4	0.000	73.7	26.3
20	4-1	Литораль/0-2	Коричневая глина	0.01	0.7	0.15	0.9	73.9	11.8	0.004	58.5	41.5
21	4-1	Литораль/2-10	Черная глина	0.02	0.2	0.10	1.1	69.2	7.4	0.002	80.0	20.0
22	4-2	Марш/0-8	Дерн, корни	0.08	7.9	12.9	1.6	6.2	4.3	0.020	70.0	30.0
23	Абрам-мыс, каменистая литораль											
24	5-0	Сублитораль/0-6	Крупнозернистый песок, галька, камни, ракушняк	0.03	0.2	0.01	3.9	82.2	22.1	0.018	69.2	30.8
25	5-1	Литораль/0-3	Крупнозернистый песок, галька, камни	0.05	0.1	0.01	1.5	47.0	52.4	0.027	76.2	23.8
26	Мишуково, марш											
27	6-0	Сублитораль/0-8	Черн.-кор. песок, галька, камни	0.04	0.3	0.01	1.0	91.9	5.5	0.004	72.7	27,3
28	6-1	Литораль/0-10	Сер.-кор. песок с глин. примесью	0.03	0.2	0.09	1.1	75.8	3.5	0.002	75.0	25.0
29	6-2	Супралитораль/0-8	Кор. песок с глиной под слоем дерна	0.02	2.4	0.69	3.2	55.2	39.9	0.216	65.7	34.3

Таблица 1. Окончание

№ п.п.	№ пробы	Расположение на профиле/интервал отбора, см	Литологическая характеристика	Содержание в осадке, %			A _{хл} /A _{сп-б}	ООВ в ОВ, %	β*	% УВ в осадке	Состав УВ, %	
				C _{карб}	C _{орг}	ГК					цикл.- алкан.	аром.
30	Устье р. Кулонга, марш											
31	7-0	Сублитораль/0-14	Сер. песок с черн. просл., камни	0.01	0.3	0.01	0.9	83.1	13.1	0.016	77.8	22.2
32	7-1	Литораль/0-6	Кор.-сер. песок с черн. песчан. просл.	0.04	0.3	0.08	4.3	68.0	24.2	0.029	71.9	28.1
33	7-2	Супралитораль/0-10	Кор. песок с камнями, растит.	0.03	4.6	5.69	4.8	14.9	26.7	0.316	79.3	20.7
34	Губа Ярнынная, каменная литораль											
35	8-0	Сублитораль/0-5	Ракушняк, песок, камни	0.40	0.7	0.01	0.8	96.6	2.1	0.002	75.0	25.0
36	8-1	Литораль/0-3	Ракушняк, песок, камни	0.00	0.2	0.00	1.7	98.0	2.3	0.001	75.0	25.0
37	Губа Порничиха, марш											
38	9-0	Сублитораль/0-15	Глина с прим. гидротроилита	0.04	0.4	0.00	0.6	97.3	1.7	0.002	88.2	11.8
39	9-1	Литораль/0-12	Глина с прим. гидротроилита	0.02	0.3	0.00	0.9	98.0	1.7	0.001	76.9	23.1
40	9-2	Марш/0-3	Песок, глина с ост. раст. и камнями	0.00	0.5	0.25	1.5	67.9	5.6	0.003	73.1	26.9
41	9-2	Марш/3-12	Глина	0.01	0.4	0.01	0.8	95.8	2.3	0.002	57.9	42.1
42	Губа Ярнынная, марш											
43	10-0	Сублитораль/0-12	Глина с песком	0.00	0.3	0.01	1.2	92.2	5.5	0.002	66.7	33.3
44	10-0	Сублитораль/12-24	Глина с прим. гидротроилита	0.04	0.4	0.01	0.6	96.2	1.7	0.000	60.0	40.0
45	10-1	Литораль/0-7	Песок, незначительные глинистые комки, камни	0.01	0.1	0.01	2.3	87.0	10.7	0.002	80.0	20.0
46	10-2	Марш/0-5	Песок с небольшой примесью глины	0.01	0.8	0.27	1.1	79.0	2.8	0.003	82.6	17.4
47	10-2	Марш/5-10	Песок с красной глиной	0.04	0.5	0.16	0.8	77.4	2.4	0.001	72.7	27.3
48	Бухта Оскара, илисто-песчаная литораль											
49	11-0	Сублитораль/0-5	Смесь песка, гальки с примесью глины, камни, ракушняк	0.47	1.0	0.01	1.2	98.0	1.4	0.003	78.6	21.4
50	11-0	Сублитораль/5-15	Глина с ракушн. и незнач. прим. песка	4.67	1.2	0.00	1.6	97.9	2.3	0.007	58.5	41.5
51	11-1	Литораль/0-9	Песок с ракушн., камнями и незнач. прим. глины	0.26	0.5	0.00	0.7	96.3	2.8	0.005	80.0	20.0
52	11-1	Литораль/9-23	Песок с ракушн. и незн. прим. глины	0.02	0.2	0.00	0.4	95.9	2.2	0.001	71.4	28.6
53	11-2	Супралитораль/0-17	Песок с ракушн. и незн. прим. глины	0.03	0.4	0.00	1.1	95.1	4.7	0.006	61.1	38.9

* $\beta = (A_{\text{хл}}/C_{\text{орг}}) \times 100\%$, где $A_{\text{хл}}$ – концентрация хлороформного битумоида (Баженова и др., 2000).

Таблица 2. Характеристика *n*-алканов и изопреноидов в составе РОВ

№ п.п.	№ пробы	Расположение на профиле/ интервал отбора, см	n-алканы и изопреноиды						
			C _{15–19} /C _{27–31}	ОЕР _{17–19}	ОЕР _{27–31}	Фит/C ₁₈	Пр/C ₁₇	CPI (1)	Пр/Фит
1	Варангер фьорд (Varangerfjord, Varangerbotn)								
2	1-0	Сублитораль/0-14	0.2	2.0	5.1	0.7	0.3	4.2	1.0
3	1-1	Литораль/0-17	0.2	1.8	6.4	0.6	0.2	4.5	1.0
4	1-2	Марш/0-2	0.2	18.2	12.9	1.1	0.02	6.9	0.7
5	1-2	Марш/2-10	0.4	10.2	7.8	0.9	0.02	4.7	0.5
6	Тана-фьорд западный (Tanafjord, Smalfjorden)								
7	2-0	Сублитораль/0-2	0.0	1.6	13.0	0.8	0.5	6.5	1.5
8	2-0	Сублитораль/2-16	0.5	1.7	4.1	0.5	0.2	3.4	0.9
9	2-1	Литораль/0-2	0.3	4.4	6.0	0.7	0.1	5.1	1.0
10	2-1	Литораль/2-10	0.2	3.3	6.2	0.5	0.1	4.7	0.7
11	2-2	Марш/0-2	0.0	6.3	11.6	0.8	0.1	5.8	1.2
12	2-2	Марш/2-10	0.0	2.5	7.0	0.6	0.2	4.6	1.1
13	д. Кибегр (Kiberg, Vardø)								
14	3-0	Сублитораль/1-15	0.3	0.9	2.5	0.5	0.5	2.0	0.8
15	3-1	Литораль/0-15	0.5	1.3	2.0	1.1	0.7	1.7	0.9
16	3-2	Супралитораль/2-10	0.0	1.5	12.6	0.8	0.5	6.5	1.4
17	Тана-фьорд восточный (Tanafjord, Austertana, Leiropollen)								
18	4-0	Сублитораль/0-2	0.1	1.0	8.1	0.5	0.3	6.4	1.0
19	4-0	Сублитораль/2-8	0.1	1.5	6.8	0.8	0.4	5.0	1.0
20	4-1	Литораль/0-2	2.4	1.0	2.2	2.0	2.3	1.4	0.7
21	4-1	Литораль/2-10	0.1	1.2	8.5	0.7	0.5	6.0	0.9
22	4-2	Марш/0-8	0.2	1.1	12.7	0.7	0.5	5.1	1.1
23	Абрам-мыс								
24	5-0	Сублитораль/0-6	0.03	1.9	12.5	0.5	0.3	7.4	1.1
25	5-1	Литораль/0-3	3.06	1.0	1.9	1.8	1.5	1.1	0.7
26	Мишуково								
27	6-0	Сублитораль/0-8	0.4	1.0	3.8	1.2	1.3	3.1	1.2
28	6-1	Литораль/0-10	0.1	1.1	3.8	0.8	0.5	4.0	0.8
29	6-2	Марш/0-8	0.6	1.3	2.3	2.1	0.9	1.9	0.6
30	Устье р. Кулонга								
31	7-0	Сублитораль/0-14	0.1	1.0	2.0	0.6	0.4	1.8	0.6
32	7-1	Литораль/0-6	0.4	1.7	2.4	2.0	0.6	2.0	0.7
33	7-2	Марш/0-10	0.5	1.2	2.8	2.1	1.0	1.8	0.6
34	Губа Ярнышная								
35	8-0	Сублитораль/0-5	0.4	1.0	1.9	0.6	0.5	1.5	1.0
36	8-1	Литораль/0-3	0.8	0.8	1.9	0.5	0.6	1.5	0.9
37	Губа Порчница								
38	9-0	Сублитораль/0-15	0.2	0.7	2.9	0.2	0.4	2.2	1.2
39	9-1	Литораль/0-12	0.2	0.8	5.4	0.4	0.5	3.1	0.9
40	9-2	Марш/0-3	0.1	1.3	6.0	0.3	0.2	4.0	1.4
41	9-2	Марш/3-12	0.3	1.1	3.6	0.4	0.3	2.3	1.0
42	Губа Ярнышная, кутовая обл.								
43	10-0	Сублитораль/0-12	0.3	1.3	5.3	0.4	0.3	3.3	1.0
44	10-0	Сублитораль/12-24	0.1	0.8	3.0	0.3	0.4	2.2	0.8
45	10-1	Литораль/0-7	0.3	0.9	4.5	0.4	0.4	2.1	1.2
46	10-2	Марш/0-5	0.1	1.3	8.6	0.3	0.3	4.5	1.5
47	10-2	Марш/5-10	0.1	1.0	5.2	0.4	0.4	3.7	1.1
48	Бухта Оскара								
49	11-0	Сублитораль/0-5	0.2	0.9	4.0	0.7	0.7	2.3	1.1
50	11-0	Сублитораль/5-15	0.8	1.1	3.8	1.2	1.0	2.1	1.0
51	11-1	Литораль/0-9	0.5	1.1	2.1	0.8	0.8	1.5	1.2
52	11-1	Литораль/9-23	0.3	1.0	1.7	0.6	0.6	1.3	0.9
53	11-2	Супралитораль/0-17	1.2	1.0	1.9	1.4	1.4	1.4	1.0

Примечания. ОЕР_n = (n -C_{n-2} + 6 × n -C_n + n -C_{n+2}) / (4 × n -C_{n-1} + 4 × n -C_{n+1}); ОЕР_{17–19} = (ОЕР₁₇ + ОЕР₁₉) / 2 (Peters et al., 2005); CPI (1) = 2 × (n -C₂₃ + n -C₂₅ + n -C₂₇ + n -C₂₉) / [n -C₂₂ + 2 × (n -C₂₄ + n -C₂₆ + n -C₂₈) + n -C₃₀] (Peters et al., 2005); Пр – пристан, Фит – фитан.

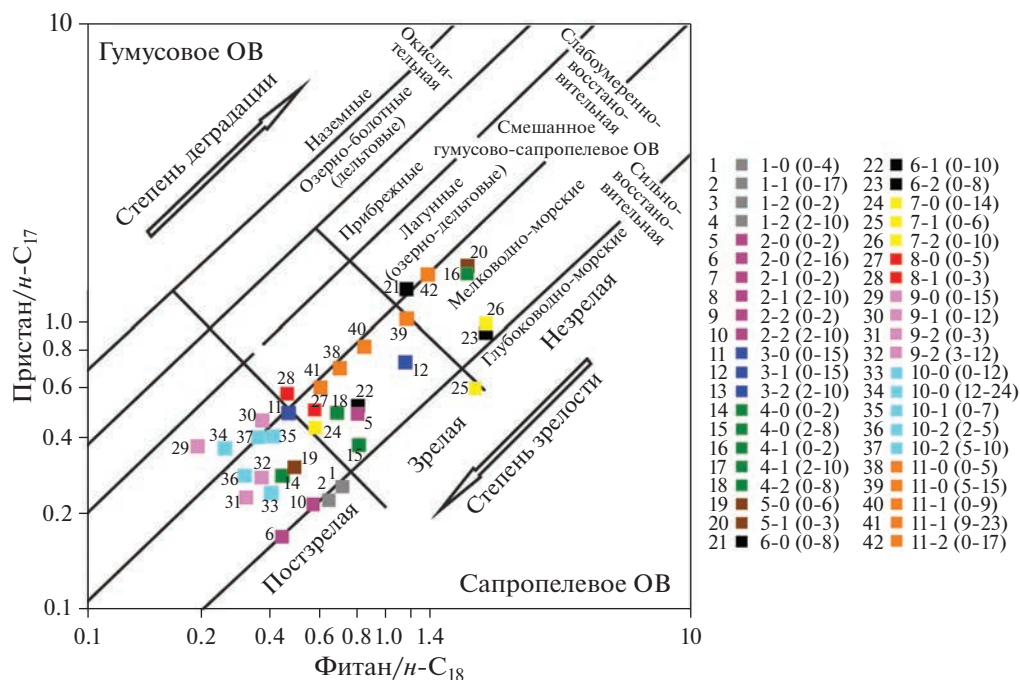


Рис. 2. Характеристика генетического типа РОВ и фациальных условий осадконакопления (диаграмма Коннана–Кассу) (Connan, Cassou, 1980).

тропогенное влияние (Bouloubassi, Saliot, 1993b), что, наиболее вероятно, связано с работой карьера по добыче кварцита и терминалом для судов в восточном Тана-фьорде, с непосредственной близостью Абрам-мыса от порта в Кольском заливе, с наличием пристани для швартовки судов в бухте Оскара в поселке Дальние Зеленцы.

Наблюдаемая картина распределения коэффициентов Pr/C_{17} и Fit/C_{18} для большинства указанных станций пробоотбора согласуется с битуминологическими данными (высокий β , низкое ООВ, максимальное содержание УВ в осадке, табл. 1).

Терпаны. Терпановые показатели условий формирования РОВ изученных отложений свидетельствуют о его смешанном генезисе ($H_{35}/H_{34} = 0.0–1.4$; $H_{29}/H_{30} = 0.0–1.0$) (табл. 3) и подтверждают ранее высказанное предположение о преимущественно мелководно-морских и/или лагунных фациальных обстановках осадконакопления (Каширцев, 2003; Peters et al., 2005).

В распределении терпанов в составе РОВ значимую роль играют наименее преобразованные компоненты — биогопаны и биогопены (рис. 4). Основными соединениями являются $17\beta(H)-22$, 29 , 30 -трисноргопан (Т β), 22 , 29 , 30 -трисноргоп- $17(21)$ -ен (Те) и неогоп- $13(18)$ -ен, которые образуются в процессе диагенетической трансформации бактериального ОВ.

Максимальный уровень биodeградации $>45\%$ (содержание слабопреобразованных биогопанов от общей суммы гопанов) выявлен в РОВ отложе-

ний, отобранных на сублиторали губы Порчниха — ст. 9-0 (0-15) и губы Ярнышная — ст. 10-0 (12-24) (рис. 4). Учитывая, что в составе низкомолекулярных n -алканов данных образцов доминировал октадекан $n-C_{18}$ (на фоне отсутствия на хроматограммах “нафтенного горба”), а в высокомолекулярной области величины $CPI(1) > 2.0$, наиболее вероятно, биodeградация обусловлена бактериальным разложением водорослевого детрита, либо вкладом продуктов жизнедеятельности микробиоты в процессе диагенеза. При этом

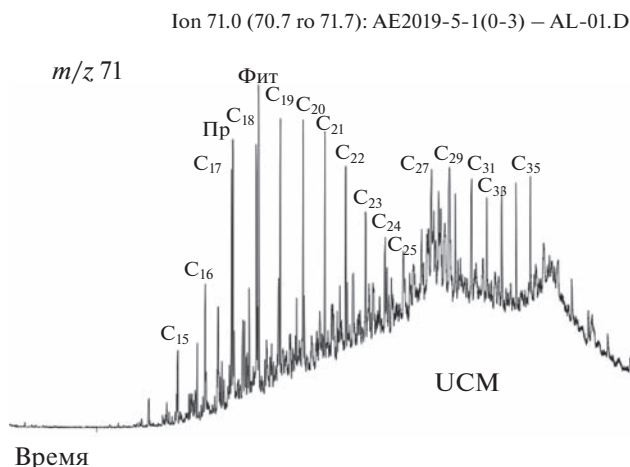


Рис. 3. Масс-фрагментограмма распределения n -алканов в составе РОВ донных осадков (литораль Абрам-мыса, ст. 5-1).

Таблица 3. Характеристика терпанов и стеранов в составе РОВ

№ п.п.	№ пробы	Расположение на профиле/интервал отбора, см	Терпаны				Стераны			
			C ₃₁ S/ (S + R)	29Ts/ (29Ts + C ₂₉)	H ₂₉ / H ₃₀	H ₃₅ R/ H ₃₄ R	C ₂₇ / C ₂₉	C29αββ/ (αββ + ααα)	C29αα S/ (S + R) (K1)	C29 (αβS + αβR)/ααR (K2)
1	Варангер фьорд (Varangerfjord, Varangerbotn)									
2	1-0	Сублитораль/0-14	0.5	0.2	1.0	0.0	0.7	0.5	0.4	1.3
3	1-1	Литораль/0-17	0.4	0.2	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4	1-2	Марш/0-2	0.4	0.2	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5	1-2	Марш/2-10	0.5	0.2	1.0	1.1	0.6	0.5	0.4	1.5
6	Тана-фьорд западный (Tanafjord, Smalfjorden)									
7	2-0	Сублитораль/0-2	0.5	0.2	0.9	1.2	0.5	0.5	0.3	0.9
8	2-0	Сублитораль/2-16	0.5	0.2	0.7	1.0	0.8	0.4	0.6	2.8
9	2-1	Литораль/0-2	0.5	0.2	0.7	1.0	0.7	0.4	0.4	1.0
10	2-1	Литораль/2-10	0.5	0.2	0.7	1.0	0.5	0.4	0.4	0.9
11	2-2	Марш/0-2	0.5	0.2	0.7	0.7	0.5	0.4	0.4	1.0
12	2-2	Марш/2-10	0.5	0.2	0.6	1.0	0.6	0.4	0.5	1.6
13	д. Киберг (Kiberg, Vardø)									
14	3-0	Сублитораль/1-15	0.5	0.2	0.7	0.0	0.0	0.4	0.0	0.0
15	3-1	Литораль/0-15	0.6	0.2	0.8	0.0	0.7	0.4	0.5	1.4
16	3-2	Супралитораль/2-10	0.5	0.2	0.8	1.0	0.0	0.4	0.0	0.0
17	Тана-фьорд восточный (Tanafjord, Austertana, Leiropollen)									
18	4-0	Сублитораль/0-2	0.5	0.2	0.7	0.8	0.7	0.4	0.4	1.1
19	4-0	Сублитораль/2-8	0.5	0.2	0.7	0.9	0.6	0.5	0.4	1.3
20	4-1	Литораль/0-2	0.6	0.2	0.6	0.9	0.4	0.5	0.5	2.2
21	4-1	Литораль/2-10	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
22	4-2	Марш/0-8	0.5	0,2	0.7	0.0	0.8	0.5	0.4	1.8
23	Абрам-мыс									
24	5-0	Сублитораль/0-6	0.5	0.2	0.8	1.4	0.8	0.5	0.0	0.0
25	5-1	Литораль/0-3	0.6	0.2	0.6	0.9	0.5	0.5	0.6	2.6
26	Мишуково									
27	6-0	Сублитораль/0-8	0.5	0.1	0.6	0.8	0.6	0.5	0.5	2.1
28	6-1	Литораль/0-10	0.5	0.2	0.0	0.9	0.6	0.5	0.4	1.6
29	6-2	Марш/0-8	0.5	0.2	0.7	0.9	0.7	0.5	0.5	1.8
30	Устье р. Кулонга									
31	7-0	Сублитораль/0-14	0.5	0.2	0.6	1.0	0.5	0.5	0.4	1.4
32	7-1	Литораль/0-6	0.5	0.3	0.5	0.9	0.4	0.4	0.6	1.9
33	7-2	Марш/0-10	0.5	0.2	0.7	1.1	0.6	0.4	0.5	2.0
34	Губа Ярнышная									
35	8-0	Сублитораль/0-5	0.5	0.2	0.6	1.0	0.7	0.5	0.6	2.5
36	8-1	Литораль/0-3	0.6	0.3	0.6	0.0	0.7	0.4	0.5	1.9
37	Губа Порчниха									
38	9-0	Сублитораль/0-15	0.2	0.0	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
39	9-1	Литораль/0-12	0.3	0.0	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
40	9-2	Марш/0-3	0.5	0.2	0.5	0.9	0.7	0.4	0.6	2.9
41	9-2	Марш/3-12	0.4	0.3	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
42	Губа Ярнышная, кутовая обл.									
43	10-0	Сублитораль/0-12	0.5	0.2	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
44	10-0	Сублитораль/12-24	0.2	0.0	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
45	10-1	Литораль/0-7	0.5	0.2	0.6	0.9	0.5	0.4	0.5	1.9
46	10-2	Марш/0-5	0.5	0.2	0.6	0.7	0.7	0.4	0.8	4.4
47	10-2	Марш/5-10	0.5	0.2	0.7	0.6	0.0	0.4	0.4	1.2
48	Бухта Оскара									
49	11-0	Сублитораль/0-5	0.6	0.2	0.6	0.7	0.6	0.4	0.5	2.1
50	11-0	Сублитораль/5-15	0.5	0.2	0.6	0.9	0.6	0.4	0.6	2.5
51	11-1	Литораль/0-9	0.5	0.2	0.5	0.8	0.7	0.5	0.5	2.0
52	11-1	Литораль/9-23	0.5	0.2	0.5	0.8	0.6	0.4	0.5	2.2
53	11-2	Супралитораль/0-17	0.8	0.2	0.6	0.9	0.5	0.5	0.4	1.6

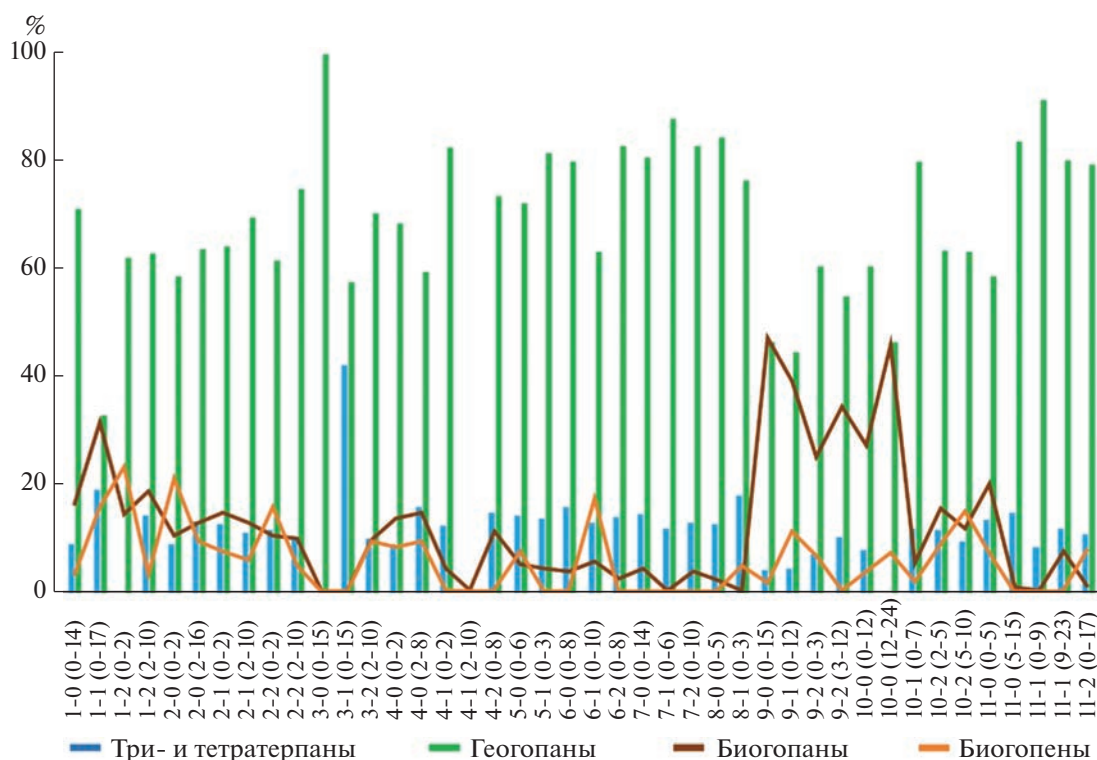


Рис. 4. Распределение содержания три- и тетрациклических терпанов, геогопанов, биогопанов и биогопенов в составе РОВ.

для отложений, отобранных в указанных районах, выявлен наименьший уровень зрелости геогопанов ($C_{31}S/(S + R) = 0.2$, табл. 3), что согласуется с предположением о наличии процессов биodeградации диагенетического РОВ.

Для всех остальных изученных отложений коэффициенты зрелости геогопанов указывают на преимущественно высокий уровень трансформации РОВ – $C_{31}S/(S + R) \sim 0.5$; $29Ts/(29Ts + C_{29}) \sim 0.2$ (табл. 3) (Peters et al., 2005). Такие значения, как правило, характеризуют вещество, ассоциированное с минеральной матрицей древних пород, частицы которых поступают в осадок в ходе процессов размыва и переотложения, но тем не менее не исключают и попадание постдиагенетического РОВ в результате загрязнения УВ нефтяного ряда.

Стераны. В гомологическом ряду регулярных стеранов (C_{27} – C_{29}) соотношение холестанов и этилхолестанов $C_{27}(\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta)/C_{29}(\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta) < 1$, что характерно для РОВ смешанного сапропелево-гумусового состава (табл. 3) (Петрова и др., 2017). Преобладание стерана C_{29} над стеранами C_{27} и C_{28} , и примерно равные концентрации последних свидетельствуют о накоплении РОВ в мелководно-морских условиях (Кириухина, 2013) и отражают отсутствие его поступления из открытого моря (в том числе и ОВ, привнесенного с атлантическими течениями) (рис. 5).

Как следует из табл. 3, величины показателей преобразования стеранов терригенного генезиса в целом свидетельствуют о высоком уровне зрелости РОВ, ассоциированного с минеральной матрицей отложений ($K1 \sim 0.5$; $K2 \sim 1.9$; $C_{29}\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha) \sim 0.5$), что согласуется с распределением геогопанов и соотношениями $Pr/C_{17} \sim 0.5$, $Fit/C_{18} \sim 0.8$ (табл. 3, табл. 2) (Петров, 1984, 1994a; Гордадзе, 2015; Peters et al., 2005). Наряду с этим следует отметить, что в части изученных отложений (рис. 4) стераны отсутствуют. По-видимому, это связано с недостаточным уровнем трансформации исходного ОВ эукариот (Kostyreva et al., 2019; Morgunova et al., 2022).

Характеристика полициклических ароматических углеводородов

Полициклические ароматические углеводороды не могут быть отнесены непосредственно к классу биологических маркеров, поскольку их прямые аналоги не были обнаружены в нативной биоте (Ровинский и др., 1988). Однако, полиарены являются неотъемлемой частью УВ и заслуживают особого внимания, так как многие из них широко распространены, имеют природное происхождение, при этом токсичны и канцерогенны (АМАР, 2010; Dahle et al., 2006; Samburova et al., 2017).

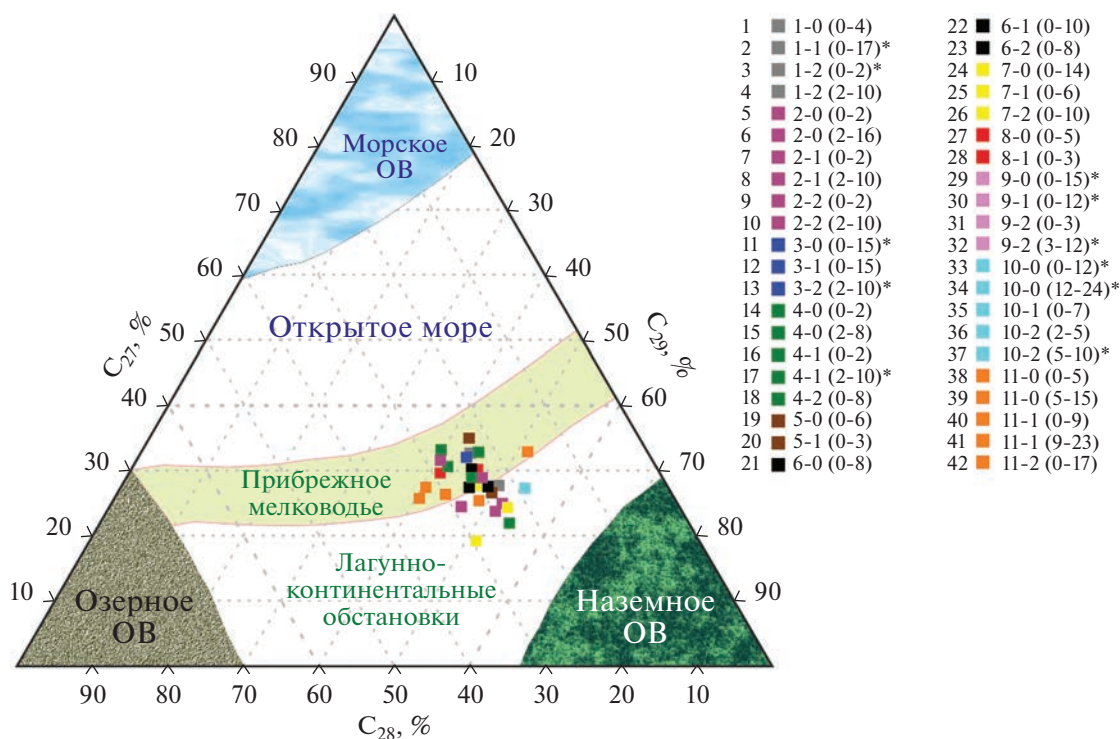


Рис. 5. Фациально-генетическая характеристика РОВ по составу стеранов; * — стераны отсутствуют.

Суммарное содержание ПАУ в отложениях варьирует в широких пределах — 31.1–12773.2 нг/г (табл. 4) и в целом не превышает концентраций, определенных для прибрежных районов некоторых губ и заливов арктических морей (Жилин, Плотицына, 2009). При этом содержания полиаренов в отложениях, отобранных на ст. 1, 3, 5, 6, 7, соответствуют значениям, определенным для этих районов ранее (Savinov et al., 2003; AMAP, 2007; Dahle et al., 2006, 2009). Минимальные вариации содержания ПАУ установлены для отложений, отобранных вдоль профиля сублитораль-литораль-марш в Варангер фьорде (ст. 1) и губе Порчниха (ст. 9). Наиболее высокие содержания ПАУ выявлены в отложениях, отобранных в кутовой части губы Ярнышная на марше (ст. 10-2 (0-5)), на супралитории в бухте Оскара (ст. 11-2), и достигают максимума в сублиторали последней (ст. 11-0 (5-15)), где расположен пирс для стоянки и швартовки судов. Полученные данные согласуются с содержанием ароматической фракции в составе УВ этих отложений (>40%) (табл. 1).

Выявление вклада различных источников (пирогенных, нефтидогенных, биогенных) в формирование композиционного состава ПАУ отложений основывается на анализе соотношений молекулярных групп полиаренов, отражающих их генезис (Петрова и др., 2009; Yunker et al., 2014; Dahle et al., 2006, 2009).

Использование традиционных соотношений менее стабильных “кинетических” изомеров к более стабильным “термодинамическим” ПАУ является одним из наиболее эффективных способов дифференциации источников УВ. В отличие от термодинамических изомеров (Фенантрен, Хризен, Бензо(*ghi*)перилен др.), которые преимущественно образуются в процессе длительного диагенетического и катагенетического созревания, кинетические изомеры (Антрацен, Бенз(*a*)Антрацен, Индено(1, 2, 3-*cd*)пирен и др.) образуются при относительно коротком воздействии высоких температур, и их высокие концентрации в образцах обычно свидетельствуют об антропогенном влиянии и/или поступлении продуктов горения (Gargues et al., 1988; Yunker et al., 2014). Полученные нами данные (табл. 4, рис. 6) указывают на ведущую роль пирогенных компонентов в формировании состава ПАУ. Соотношение термодинамических и кинетических изомеров (табл. 4) свидетельствует о преобладании в большинстве проб продуктов горения биомассы и твердых топлив (угля, древесины), а также сжигания дизельного топлива ((Фл/(Фл + Пир) > 0.5; БаА/(БаА + Хр) > 0.5; ИП/(ИП + БghiП) > 0.2; ΣМФ/Ф > 1) (Yunker et al., 1996, 2014; Tobiszewski, Namiesnik, 2012).

Вместе с тем необходимо учитывать, что наличие в осадках ПАУ, образованных в результате пиролитических процессов, может быть обусловлено не только техногенным влиянием, но и при-

Таблица 4. Геохимическая характеристика ПАУ в составе РОВ

№ п.п.	№ пробы	Расположение на профиле/интервал отбора, см	ΣПАУ	MPI-1	Фл/ (Фл + Пир)	БаА/ (БаА + Хр)	ИП/ (ИП + Б(ghi)П)	ΣМФ/Ф
1	Барангер фьорд (Varangerfjord, Varangerbotn)							
2	1-0	Сублитораль/0-14	135.0	0.5	0.6	0.6	0.4	2.2
3	1-1	Литораль/0-17	156.5	0.3	0.6	0.5	0.0	1.3
4	1-2	Марш/0-2	77.3	0.3	0.6	0.4	0.0	1.3
5	1-2	Марш/2-10	103.3	0.3	0.6	0.5	0.4	1.3
6	Тана-фьорд западный (Tanafjord, Smalfjorden)							
7	2-0	Сублитораль/0-2	484.0	0.3	0.6	0.5	0.5	1.2
8	2-0	Сублитораль/2-16	125.2	0.4	0.6	0.6	0.5	2.4
9	2-1	Литораль/0-2	104.5	0.4	0.6	0.5	0.4	1.8
10	2-1	Литораль/2-10	91.9	0.4	0.6	0.5	0.5	2.2
11	2-2	Марш/0-2	84.3	0.3	0.6	0.5	0.4	0.9
12	2-2	Марш/2-10	136.3	0.4	0.6	0.5	0.4	2.3
13	д. Киберг (Kiberg, Vardø)							
14	3-0	Сублитораль/1-15	372.5	0.4	0.6	0.5	0.5	2.0
15	3-1	Литораль/0-15	225.8	0.6	0.6	0.6	0.4	2.8
16	3-2	Супралитораль/2-10	214.8	0.5	0.6	0.5	0.4	2.4
17	Тана-фьорд восточный (Tanafjord, Austertana, Leiropollen)							
18	4-0	Сублитораль/0-2	99.8	0.3	0.6	0.5	0.4	1.1
19	4-0	Сублитораль/2-8	1259.2	0.4	0.6	0.6	0.5	1.7
20	4-1	Литораль/0-2	2627.7	0.2	0.6	0.6	0.5	0.5
21	4-1	Литораль/2-10	31.1	0.4	0.6	0.6	0.5	1.8
22	4-2	Марш/0-8	1680.5	0.4	0.6	0.6	0.5	1.9
23	Абрам-мыс							
24	5-0	Сублитораль/0-6	81.7	0.3	0.6	0.6	0.5	1.3
25	5-1	Литораль/0-3	1400.0	0.2	0.6	0.6	0.5	0.6
26	Мишуково							
27	6-0	Сублитораль/0-8	1142.1	0.4	0.5	0.6	0.4	4.0
28	6-1	Литораль/0-10	212.5	0.4	0.6	0.6	0.5	3.0
29	6-2	Марш/0-8	1346.9	0.3	0.6	0.6	0.5	1.2
30	Устье р. Кулонга							
31	7-0	Сублитораль/0-14	39.3	0.7	0.6	0.5	0.4	7.6
32	7-1	Литораль/0-6	119.6	0.3	0.6	0.6	0.4	1.9
33	7-2	Марш/0-10	1445.0	0.3	0.6	0.6	0.5	1.6
34	Губа Ярнышная							
35	8-0	Сублитораль/0-5	2750.3	0.3	0.6	0.6	0.5	0.9
36	8-1	Литораль/0-3	75.6	0.4	0.6	0.4	0.4	2.2
37	Губа Порчниха							
38	9-0	Сублитораль/0-15	144.2	0.3	0.6	0.3	0.4	1.1
39	9-1	Литораль/0-12	88.1	0.3	0.6	0.3	0.4	1.3
40	9-2	Марш/0-3	158.5	0.4	0.6	0.5	0.4	1.8
41	9-2	Марш/3-12	226.8	0.3	0.6	0.3	0.4	1.4
42	Губа Ярнышная, кутловая обл.							
43	10-0	Сублитораль/0-12	1114.3	0.3	0.6	0.6	0.5	1.1
44	10-0	Сублитораль/12-24	96.5	0.5	0.6	0.5	0.0	2.3
45	10-1	Литораль/0-7	2032.8	0.3	0.6	0.6	0.5	0.9
46	10-2	Марш/0-5	7202.2	0.3	0.6	0.6	0.5	0.8
47	10-2	Марш/5-10	1169.9	0.3	0.6	0.6	0.4	1.1
48	Бухта Оскара							
49	11-0	Сублитораль/0-5	1828.3	0.3	0.5	0.6	0.4	1.9
50	11-0	Сублитораль/5-15	12733.2	0.4	0.5	0.6	0.5	1.6
51	11-1	Литораль/0-9	1833.1	0.3	0.6	0.6	0.5	1.8
52	11-1	Литораль/9-23	94.9	0.3	0.6	0.6	0.0	1.4
53	11-2	Супралитораль/0-17	7921.4	0.3	0.6	0.7	0.5	1.4

Примечания. MPI-1 = $1.5 \times (3MP + 2MP)/(Pn + 9/4MP + 1MP)$, где MP – Метилфенантрен (Radke et al., 1982a); Фл – Флуорантен, Пир – Пирен, Б(а)А – Бенз(а)антрацен, Хр – Хризен, ИП – Индено(1, 2, 3-сд)пирен, Б(ghi)П – Бензо(ghi)перилен, МФ – Метилфенантрены, Ф – Фенантрен.

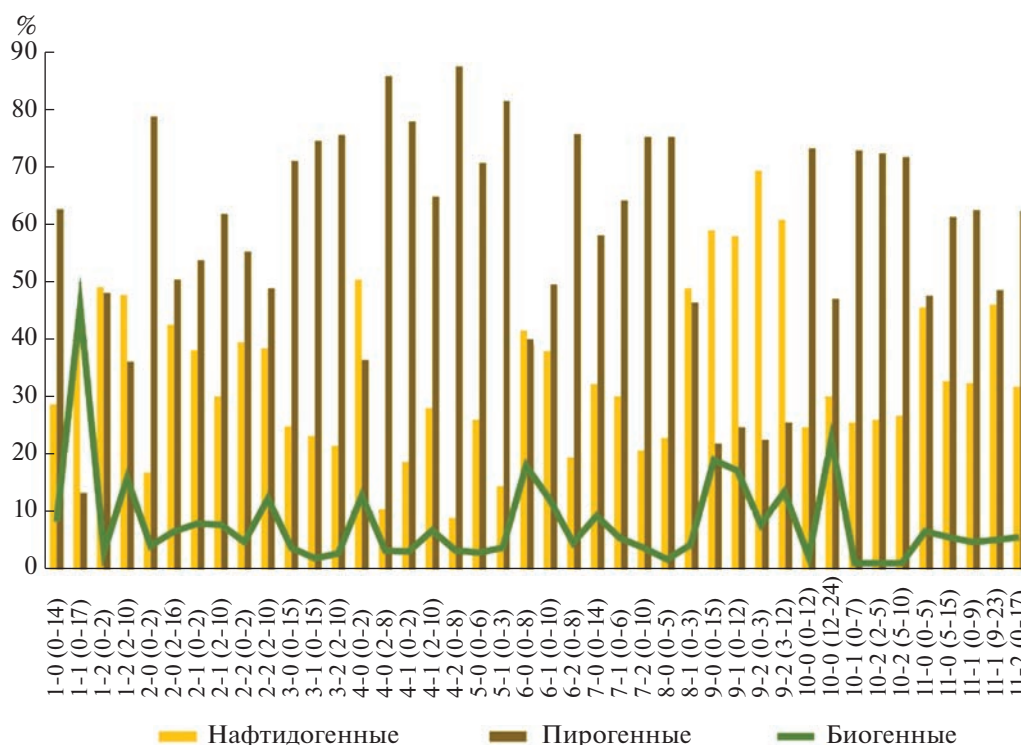


Рис. 6. Вклад различных источников в формировании состава ПАУ, %.

сутствием в осадочном РОВ компонентов пост-диагенетической стадии преобразования.

Наряду с голаядерными соединениями ПАУ, в изученных отложениях присутствуют и группы алкилированных гомологов, включая алкилнафталены, алкилфенантрены, метилантрацен, метилфлуорантены, метилпирены, метилфлуорен, алкилхризены, триметилтетрагидропицены. Различия в распределении алкилзамещенных ПАУ в изученных отложениях также позволяют определять генезис и уровень термической зрелости РОВ (Yunker et al., 2014; Xu et al., 2019).

В частности антропогенные ПАУ, являющиеся продуктами высокотемпературного пиролиза, в основном представлены структурами моно-, диметил- и этил-замещенных соединений. Так среди производных пирена наиболее распространены 1- и 3-метилпирены (м.м. 216) (Ровинский и др., 1988). Наличие в отложениях 1-метилфлуорена (м.м. 165), образующегося во время циклизации 2,3-диметилбифенила, является маркером выхлопов дизельных двигателей (Alexander et al., 1988; Rhead et al., 2003; Sun et al., 2013). Наличие в отложениях 2-метилантрацена (м.м. 192) свидетельствует о высоком содержании продуктов сгорания дизельного топлива и/или его выхлопных газов (Yunker et al., 2014).

Отношения изомеров метилфенантрена – 3-, 2-, 9/4-, 1 – диагенетических производных дитерпеноидов, основаны на их различной термодина-

мической стабильности и устойчивости к биодegradации (MPI-1; Garrigues et al., 1988; Hossain et al., 2013). Доминирование первых двух гомологов указывает на высокую степень преобразования РОВ, связанного с минеральной матрицей пород (Yunker et al., 2015).

Наиболее характерными соединениями для природных процессов, обусловленных низкотемпературным преобразованием ОБ, являются структуры, содержащие одно или несколько частично или полностью гидрированных колец, а также полизамещенные УВ с разной степенью замещения: 3,3,7-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохризен (м.м. 274, 218); 1,2,9- и 2,2,9-триметилтетрагидропицены (м.м. 324, 268, 309), 1-метил-7-изопропил-фенантрен (ретен) (м.м. 219). Предполагается, что такие структуры образуются в результате ранних диагенетических превращений исходного ОБ (Ровинский и др., 1988).

В соответствии с этим полученные нами данные по содержанию и распределению алкилированных ПАУ (табл. 4, рис. 7) свидетельствуют о многообразии источников поступления РОВ и степени его преобразованности.

Так в большинстве изученных проб существенную роль играют продукты высокотемпературного пиролиза, которые достигают максимальных концентраций в отложениях, отобранных на марше кутовой части губы Ярнышная (ст. 10-2 (0-5)) и на суб- и супралиторалях в бухте Оскара (ст. 11-0 (5-15); 11-2 (0-17)). Наряду с этим

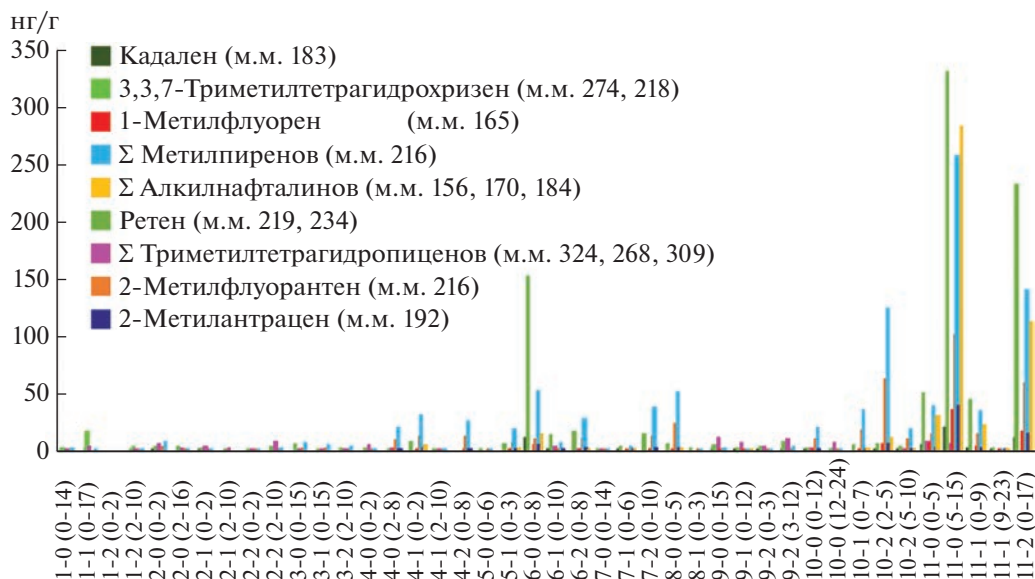


Рис. 7. Содержание и распределение алкилированных ПАУ в составе РОВ.

в отложениях последних доминируют ретен и алкилгомологи нафталина, указывая на поставку ОВ биогенного и нафтидогенного генезиса. Наименьшее содержание продуктов высокотемпературного пиролиза ПАУ наблюдается в отложениях вдоль всего профиля (сублитораль-литораль-марш) Варангер фьорда (ст. 1) и губы Порчниха (ст. 9).

Значения метилфенантенового индекса (MPI-1) (табл. 4) варьируют от 0.2 до 0.7, отражая различие в степени преобразованности РОВ отложений, что согласуется с показателями термальной зрелости других групп УВ маркеров.

Оценка отложений в соответствии с критериями токсичности ПАУ

Известно, что ПАУ обладают канцерогенными и мутагенными свойствами, различающимися для индивидуальных соединений по силе их негативного воздействия на окружающую среду (Long et al., 1995; Keith, 2015; Samburova et al., 2017). Попадая в почвы/донные осадки, полиарены связываются микрочастицами и растворенным ОВ и накапливаются в отложениях, являющихся местом их депонирования и истинным индикатором загрязнения экосистемы.

Поскольку кроме антропогенных существует широкий спектр природных источников ПАУ, в исследованиях отложений приливно-отливных зон побережья нами были изучены факторы токсичности индивидуальных соединений (TEF — Toxic Equivalency Factor), пороговые уровни их содержания и суммарные концентрации (ERL, ERM) (Nisbet, LaGoy, 1992; Long et al., 1995). Счи-

тается, что уровень ERL обеспечивает безопасность воздействия токсинов, содержащихся в отложениях, на организмы, живущие в них, в то время как отложения с порогом ERM становятся потенциально опасными для существования последних.

Фактор TEQ (рис. 8) отражает токсичность основных соединений ПАУ по отношению к бенз(а)пирену, принятому за эталон, международный эквивалентный фактор токсичности которого равен единице ($I\text{-TEF} = 1$). Все остальные соединения имеют свой индивидуальный токсический эквивалент, рассчитанный по отношению к эталону (Nisbet, LaGoy, 1992; Savinov et al., 2003; Samburova et al., 2017).

Согласно полученным нами данным, суммарный уровень токсичности (TEQ) достигает максимумов в отложениях супралитерали побережья деревни Киберг (ст. 3-2 — 470.7 нг/г), кутовой области марша губы Ярнышная (ст. 10-2 (0-5) — 325.9 нг/г) и в супралитерали бухты Оскара (ст. 11-2 — 426.6 нг/г), а для отложений, отобранных с сублиторали последней (ст. 11-0 (5-15)), он значительно выше и составляет 710.3 нг/г, соответственно. Минимальный уровень токсичности ПАУ зафиксирован в отложениях вдоль всего профиля в районе Варангер фьорда (ст. 1 — 7.9 нг/г) и в бухте Порчниха (ст. 9 — 2.7 нг/г) (рис. 8).

В целом, полученные нами данные согласуются с приведенными в литературных источниках значениями TEQ для норвежской и российской частей побережья Баренцева моря (472–733 нг/г — Вардо; 40–66 нг/г — Вадсе; 71–583 (~483) нг/г — Кольской залив (Savinov et al., 2003; Жилин, Плотицина, 2009). Следовательно, можно считать, что по-

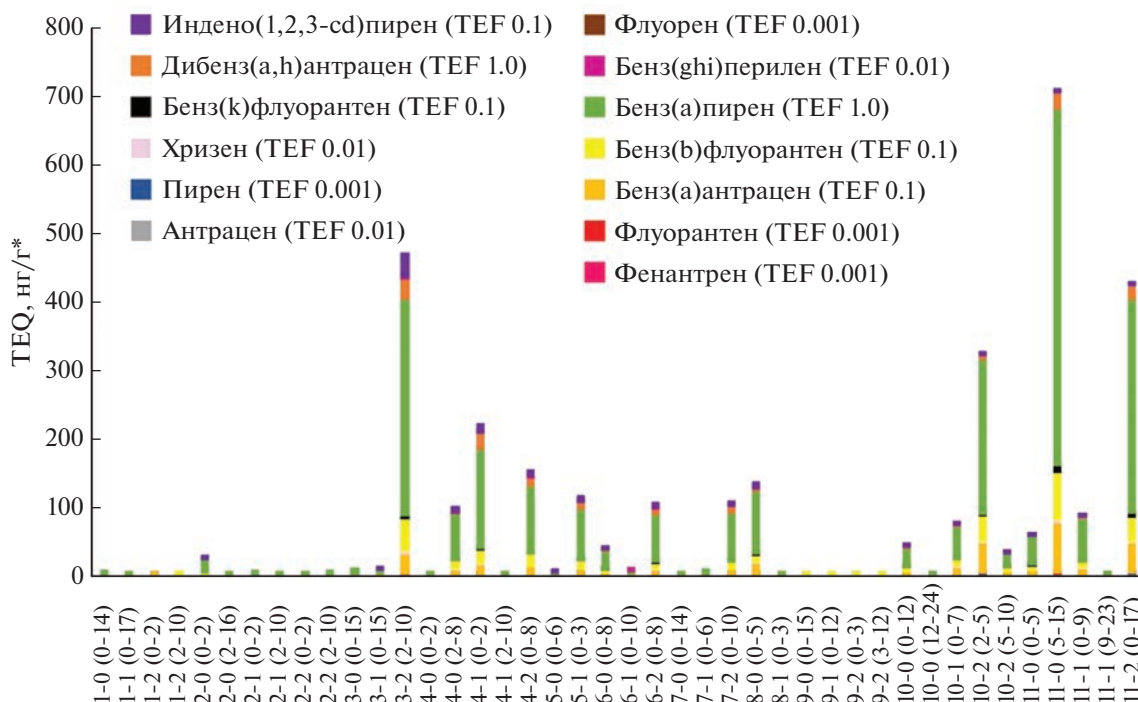


Рис. 8. Суммарный токсический эквивалент (ТЕQ) индивидуальных соединений ПАУ по отношению к Бенз(а)пирену в составе РОВ, нг/г. Примечание: * $TEQ = \sum (C_i TEFi)$, где C_i – концентрация индивидуального соединения, $TEFi$ – токсический эквивалентный фактор соответствующего индивидуального соединения (Nisbet, LaGoy, 1992).

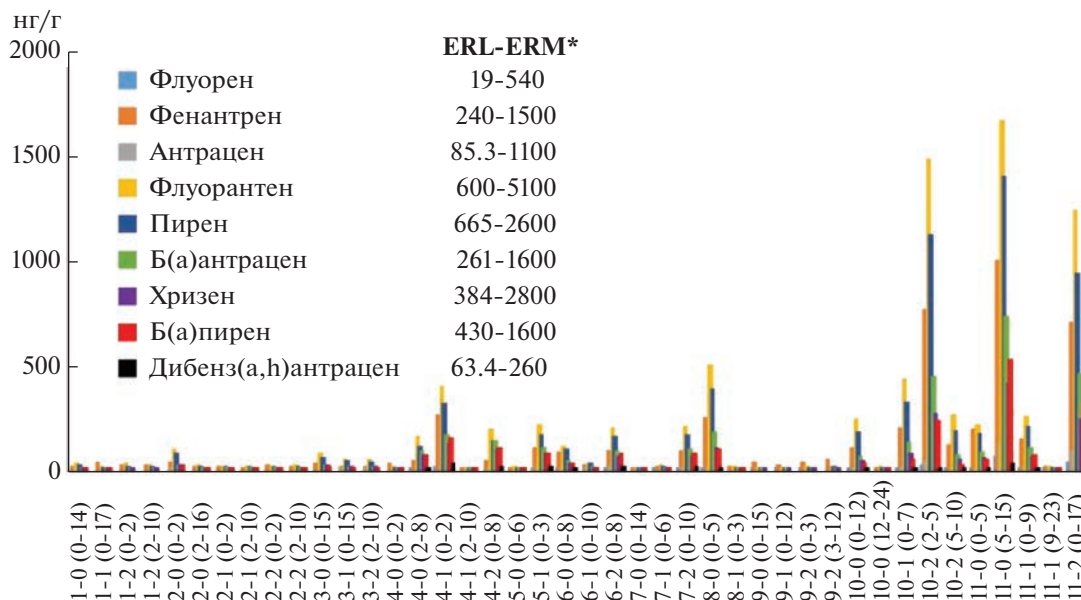


Рис. 9. Критерии загрязнения ПАУ (ELR, ELM) в составе РОВ, нг/г; * критерии токсического воздействия ERL, ERM (Long et al., 1995).

казатели загрязнения со временем изменяются незначительно.

Пороговые уровни токсического воздействия ПАУ, содержащихся в отложениях (ERM и ERL), на организмы, обитающие в них, представлены на рис. 9. Произведенная нами оценка по критери-

ям токсичности показала, что для всех изученных станций пробоотбора СПАУ (табл. 4) не превышает среднего уровня воздействия ($ERL = 4022$, $ERM = 44792$; Long et al., 1995).

Однако большинство проб включали, по крайней мере, одно индивидуальное соединение, кон-

центрации которого выше уровня ERL: Фенантрен, Флуорен, Пирен, Бенз(а)антрацен, Антрацен, Хризен и Бенз(а)пирен. Это свидетельствует о том, что изученные отложения обладают потенциальным биологическим воздействием, но острого токсического ущерба обитающим в них организмам не наносят. Наибольшее токсическое влияние выявлено в маршевых пробах губы Ярнышная (ст. 10-2) и супралиторали бухты Оскара (ст. 11-2), а для отложений, отобранных с сублиторали последней (ст. 11-0 (5-15), критерии загрязнения максимальны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований донных осадков и маршевых почв приливно-отливных зон юго-западного побережья Баренцева моря получены данные по распределению РОВ и его компонентов — молекулярных углеводородных биомаркеров (*n*-алканов, изопреноидов, стеранов, гопанов), а также расширенного набора углеводородных молекулярных маркеров — голоядерных и алкилированных ПАУ, что позволило оценить современное состояние изученных зон побережья и выявить районы с повышенной антропогенной нагрузкой.

Установлено, что фациальные условия формирования РОВ соответствуют мелководно-морским и/или лагунным обстановкам осадконакопления. Поступление РОВ из открытой части акватории Баренцева моря, включая привнос органического вещества с атлантическими течениями, не выявлено.

Процессы биodeградации, зафиксированные в отложениях сублиторали губы Порчниха и губы Ярнышная (доминирование *n*-C₁₈ в составе короткоцепочечных *n*-алканов, >45% содержание биогенных соединений от общей суммы гопанов, низкая степень зрелости последних), носят локальный характер и связаны с благоприятными для цветения застойными условиями среды (болотистый марш, кутовая область).

Показано, что основные параметры зрелости РОВ (ООВ, соотношения геогопанов и стеранов, MPI-1) отражают присутствие в отложениях ОВ постдиагенетического уровня трансформации, поступившего в осадки в результате размыва и переотложения древних пород или загрязнения углеводородами нефтяного ряда.

В составе ПАУ и их алкилированных гомологов существенную роль играют компоненты пирогенного генезиса (Фл/(Фл + Пир) > 0.5; БаА/(БаА + Хр) > 0.5; ИП/(ИП + BghiП) > 0.2; ΣМФ/Ф > 1; Σметилпиренов; 1-метилфлуорен; 2-метилантрацен), являющиеся продуктами горения биомассы, твердых топлив, а также сжигания дизельного топлива и/или выхлопных газов.

Наиболее высокие суммарные содержания ПАУ выявлены в отложениях супралиторали (ΣПАУ = 7921 нг/г) и подповерхностных отложениях сублиторали (ΣПАУ = 12733 нг/г) бухты Оскара, где расположен пирс для стоянки и швартовки судов. Минимальные вариации суммарного содержания ПАУ (ΣПАУ = 77–227 нг/г) установлены для отложений, отобранных вдоль профиля марш-литораль-сублитораль в Варангер-фьорде и губе Порчниха.

Оценка факторов токсичности (ТЕQ) и уровней воздействия ПАУ на организмы (ELR, EMR), обитающие в изученных отложениях, свидетельствует, что большинство приливно-отливных зон побережья Баренцева моря являются загрязненными (отложения включали, по крайней мере, одно индивидуальное соединение ПАУ, концентрации которого выше уровня ERL). Однако, острого токсического влияния ПАУ на биоту изученного побережья (уровень >ERM) не выявлено. Вместе с тем повышенная антропогенная нагрузка, установленная в ряде районов (восточный Тана-фьорд, Киберг (Норвегия) и Абрам-мыс, п. Мишуково, река Кулонга, кутовая область губы Ярнышная и бухта Оскара (Россия)), свидетельствует о неблагоприятном экологическом состоянии побережья Баренцева моря.

Авторы выражают признательность сотрудникам кафедры зоологии беспозвоночных Санкт-Петербургского Государственного Университета: д. б. н., профессору А.И. Грановичу, к. б. н. А.Л. Мальцевой и Е.А. Голиковой за организацию и проведение экспедиционных работ, значимые предложения и важные советы при оформлении данной статьи. Также мы благодарны научному редактору М.А. Левитану и рецензентам за ряд ценных замечаний и рекомендаций, которые были учтены при доработке рукописи.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда и Исследовательского совета Норвегии в рамках совместного проекта “Экологический мониторинг прибрежных экосистем Арктики: чувствительность к нефтяному загрязнению (Арктик ЭкоСенс)” (проект № 18-54-20001; NFR #280724).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Айбулатов Н.А. (2005) *Деятельность России в прибрежной зоне моря и проблемы экологии*. М.: Наука, 363 с.
- Баженова О.К., Бурлин Ю.К., Соколов Б.А., Хаин В.Е. (2000) *Геология и геохимия нефти и газа*. М.: Изд-во МГУ, 384 с.
- Вассоевич Н.Б. (1958) Образование нефти в терригенных отложениях (на примере чокракско-караганских слоев Терского передового прогиба). В кн.: Вопросы образования нефти. Л.: Гостоптехиздат, *Тр. ВНИГРИ*. 128, 9-22.

- Вассоевич Н.Б. (1973) *Природа органического вещества современных и ископаемых осадков*. М.: Наука, 261 с.
- Гордадзе Г.Н. (2015) Углеводороды в нефтяной геохимии. Теория и практика. М.: Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина. 559 с.
- Данюшевская А.И., Петрова В.И., Яшин Д.С., Батова Г.И., Артемьев В.Е. (1990) *Органическое вещество донных отложений полярных зон Мирового океана*. Л.: Недра, 280 с.
- Жилин А.Ю., Плотицина Н.Ф. (2009) Состав, источники и токсикологический потенциал ПАУ в донных осадках Кольского залива Баренцева моря. *Известия ТИНРО*. 156, 247-253.
- Каширцев В.А. (2003) *Органическая геохимия нефтидов востока Сибирской платформы*. Я.: СО РАН, 160 с.
- Кирюхина Н.М. (2013) Нефтегазогенерационный потенциал юрских отложений шельфа Баренцева моря: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Москва: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 23 с.
- Лейн А.Ю., Маккавеев П.Н., Саввичев А.С., Кравчишина М.Д., Беляев Н.А., Дара О.М., Поняев М.С., Захарова Е.Е., Розанов А.Г., Иванов М.В., Флинт М.В. (2013) Процессы трансформации взвеси в осадок Карского моря. *Океанология*. 53(5), 643-679.
- Немировская И.А. (2013) Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М.: Научный мир, 432 с.
- Панов Д.Г. (1940) Геологическая структура Баренцева моря в связи с морфологией его берегов. *Ученые записки МГУ. Серия География*. 48, 75-112.
- Патин С.А. (2017) Нефть и экология континентального шельфа. Том 2: *Экологические последствия, мониторинг и регулирование при освоении углеводородных ресурсов шельфа*. М.: ВНИРО, 284 с.
- Петров А.А. (1984) *Углеводороды нефти*. М.: Наука, 263 с.
- Петров А.А. (1994а) Биометки и геохимические условия образования нефтей России. *Геология нефти и газа*. 6, 13-19.
- Петрова В.И., Батова Г.И., Куршева А.В. (2009) Органо-геохимические исследования донных осадков в районах нефтедобычи (на примере шельфовой зоны о. Колгуев, Печорское море). *Проблемы Арктики и Антарктики*. 2(82), 60-67.
- Петрова В.И., Батова Г.И., Куршева А.В., Литвиненко И.В., Моргунова И.П. (2017) Молекулярная геохимия органического вещества триасовых пород северо-восточной части Баренцева моря — влияние тектонических и магматических процессов. *Геология и геофизика*. 58(3-4), 398-409.
- Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева А.Д. (1988) *Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов*. Л.: Гидрометеиздат, 224 с.
- Романкевич Е.А. (1977) *Геохимия органического вещества в океане*. М.: Наука, 256 с.
- Соснин Д.А., Куранов Ю.Ф. (2018) *Мурманский морской транспортный узел сегодня и в перспективе. Кольский залив и нефть (биота, карты уязвимости загрязнения)*. (Под ред. Шавыкина А.А.). СПб.: Реноме, 520 с.
- Тарасов Г.А., Алексеев В.В. (1985) *К осадкообразованию на шельфе южной части Баренцева моря*. Геология и геоморфология шельфов и материковых склонов. М.: Наука, 112-117.
- Успенский В.А. (1970) *Введение в геохимию нефти*. Л.: Недра, 309 с.
- Alexander R., Fisher S.J., Kagi R.I. (1988) 2, 3-Dimethylbiphenyl: kinetics of its cyclisation reaction and effects of maturation upon its relative concentration in sediments. *Org. Geochem.* 13, 833-837.
- AMAP (1997) Assessment Report: Arctic pollution Issues: A State of the Arctic Environment Report. Oslo, Norway, 188 p.
- AMAP (2010) Assessment 2007: Oil and gas activities in the Arctic — Effects and potential effects, 2. In: Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway, 277 p.
- Bambulyak A., Frantzen, B., Rautio R. (2015) *Oil transport from the Russian part of the Barents region. Status Report*. The Norwegian Barents Secretariat and Akvaplan-niva, Norway, 105 p.
- Boitsov S., Jensen H.K.B., Klungsoyr J. (2009) Natural background and anthropogenic inputs of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in sediments of South-Western Barents Sea, *Mar. Environ. Res.* 68(5), 236-245.
- Boitsov S., Klungsoyr J., Jensen H. (2020) Background concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in deep core sediments from the Norwegian Sea and the Barents Sea: a proposed update of the OSPAR commission background values for these sea areas. *Chemosph.* 251, 1-12.
- Bouloubassi I., Saliot A. (1993b) Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). *Oceanol. Acta* 16, 145-161.
- Connan J., Cassou A. (1980) Properties of gases and petroleum liquids derived from terrestrial kerogen at various maturation level. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 44(1), 10-23.
- Dahle S., Savinov V., Petrova V., Klungsoyr J., Savinova T., Batova G., Kursheva A. (2006) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Norwegian and Russian Arctic marine sediments: concentrations, geographical distribution and sources. *Norw. J. Geol.* 86(1), 41-50.
- Dahle S., Savinov V., Klungsoyr J., Boitsov S., Plotitsyna N., Zhilin A., Savinova T., Petrova V. (2009) Polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in the Barents Sea sediments: small changes over the recent 10 years. *Mar. Biol. Res.* 5, 101-108.
- Eglinton G., Murphy M.T.J. (1969) *Organic geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 828 p.
- Garrigues P., De Sury R., Angelin M.L., Bellocq J., Oudin J.L., Ewald M. (1988) Relation of the methylated aromatic hydrocarbon distribution pattern to the maturity of organic matter in ancient sediments from the Mahakam delta. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 52, 375-384.
- George S.C., Volk H., Dutkiewicz A., Ridley J., Buick R. (2008) Preservation of hydrocarbons and biomarkers in oil trapped inside fluid inclusions for >2 billion years. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 72, 844-870.
- Honda M., Suzuki N. (2020) Toxicities of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for Aquatic Animals. *J Environ Res Public Health*. 17(4), 1363.
- Hossain H.M.Z., Sampei Y., Hossain Q.H., Roser B.P., Sultan-Ul-Islam, M.D. (2013) Characterization of alkyl phenanthrene distributions in Permian Gondwana coals

- and coaly shales from the Barapukuria Basin, NW Bangladesh. *Organ. Geochem.* **29**, 17-28.
- Keith L.H. (2015) The source of U.S. EPA's sixteen PAH priority pollutants. *Polycycl. Aromat. Compd.* **35**, 147-160.
- Kostyreva E.A., Kashirtsev V.A., Moskvina V.I., Bukin S.V., Khabuev A.V. (2019) Organic matter of bottom sediments from the zone hydrothermal activity (Frolikha Bay, North Baykal). *SSUGT: Novosibirsk, Russia.* **2**, 81-86.
- Long E.R., MacDonald D.D., Smith S.L., Calder F.D. (1995) Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environ. Manag.* **19**(1), 81-97.
- MacDonald D.D., Ingersoll C.G., Smorong D.E., Lindscoog R.A. (2003) Development and Applications of Sediment Quality Criteria for Managing Contaminated Sediment in British Columbia. *MacDonald Environ. Scienc. Ltd. & US Geological Survey*, 112 p.
- Meyer W., Seiler T.-B., Christ A., Redelstein R., Püttmann W., Hollert H., Achten C. (2014) Mutagenicity, dioxin-like activity and bioaccumulation of alkylated picene and chrysene derivatives in a German lignite. *Sci. Total Environ.* **497-498**, 634-641.
- Morgunova I.P., Petrova V.I., Litvinenko I.V., Kursheva A.V., Batova G.I., Renaud P. E., Granovitch A.I. (2019) Hydrocarbon molecular markers in the Holocene bottom sediments of the Barents Sea as indicators of natural and anthropogenic impacts. *Mar. Pollut. Bull.* **149**, 1-12.
- Morgunova I.P., Kursheva A.V., Petrova V.I., Litvinenko I.V., Batova G.I., Renaud P.E., Maltseva A.L., Granovitch A.I. (2021) Natural and anthropogenic organic matter inputs to intertidal deposits of the urbanized Arctic region: A multiproxy approach. *Marine Chemistry.* **234**(104001).
- Morgunova I., Semenov P., Kursheva A., Litvinenko I., Malyshev S., Bukin S., Khlystov O., Pavlova O., Zemskaya T., Krylov A. (2022) Molecular indicators of sources and biodegradation of organic matter in sediments of fluid discharge zones of Lake Baikal. *Geosciences.* **12**(2), 72.
- Nisbet C. and LaGoy P. (1992) Toxic Equivalency Factors (TEFs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxic. Pharmacol.* **16**, 290-300.
- Nishimura M., Baker E.W. (1986) Possible origin of n-alkanes with a remarkable even-to-odd predominance in recent marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **50**, 299-305.
- Page D.S., Boehm P.D., Neff J.M. (2008) Shoreline type and subsurface oil persistence in the Exxon Valdez spill zone of Prince William Sound, Alaska. In: *Proceedings of the 31st AMOP Technical Seminar on Environmental Contamination and Response.* Environment Canada, Canada. 545-564.
- Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. (2005) The Biomarker Guide: Vol. 2. *Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History.* Cambridge: Cambridge University Press, 1155 p.
- Radke M., Welte D.H., Willsch H. (1982a) Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **46**, 1-10.
- Rhead M.M., Hardy S.A. (2003) The sources of polycyclic aromatic compounds in diesel engine emissions. *Fuel.* **82**, 385-393.
- Richter-Brockmann S., Achten C. (2018) Analysis and toxicity of 59 PAH in petrogenic and pyrogenic environmental samples including dibenzopyrenes, 7H-benzo[c]fluorene, 5-methylchrysene and 1-methylpyrene. *Chemosphere.* **200**, 495-503.
- Samburova V., Zielinska B., Khlystov A. (2017) Do 16 polycyclic aromatic hydrocarbons represent PAH air toxicity? *Toxics.* **5**, 1-16.
- Savinov V.M., Savinova T.N., Matishov G.G., Dahle S., Næs K. (2003) Polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) and organochlorines (ocs) in bottom sediments of the guba Pechenga, Barents Sea, Russia. *The Science of the Total Environm.* **306**(1-3), 39-56.
- Stout S.A. (1992) Aliphatic and aromatic triterpenoid hydrocarbons in a Tertiary angiospermous lignite. *Org. Geochem.* **18**, 51-66.
- Sun Y., Qin S., Zhao C., Li Y., Yu H., Zhang Y. (2013) Organic geochemistry of semianthracite from the Geguan mine, Xingtai coalfield, China. *CoalGeol.* **116-117**, 281-292.
- Tobiszewski M., Namiesnik J. (2012) PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environm. Pollut.* **162**, 110-119.
- U.S. EPA (2005) Predicting Toxicity to Amphipods from Sediment Chemistry. National Center for Environmental Assessment, Washington, DC. EPA/600/R-04/030.
- Xu H., George S.C., Hou D. (2019) Algal-derived polycyclic aromatic hydrocarbons in Paleogene lacustrine sediments from the Dongying depression, Bohai Bay basin, China. *Mar. Petrol. Geol.* **102**, 402-425.
- Yunker M.B., McLaughlin F.A., Fowler B.R., Fowler M.G. (2014) Source apportionment of the hydrocarbon background in sediment cores from Hecate Strait, a pristine sea on the west coast of British Columbia, Canada. *Org. Geochem.* **76**, 235-258.
- Yunker M.B., MacDonald R.W., Ross P.S., Johannessen S.C., Dangerfield N. (2015) Alkane and PAH provenance and potential bioavailability in coastal marine sediments subject to a gradient of anthropogenic sources in British Columbia, Canada. *Org. Geochem.* **89-90**, 80-116.