

УДК 550.4.02

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ-БИОМАРКЕРОВ ПО ГЛУБИНЕ МОРСКИХ ОСАДКОВ В ОБЛАСТИ ЛИНЕЙНОЙ ДЕПРЕССИИ ЗАПАДНО-КАРСКОЙ СТУПЕНИ

© 2025 г. В. С. Севастьянов, В. С. Федулов*, В. Ю. Федулова,
Р. Х. Дженлода, Н. В. Душенко, С. А. Воропаев

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: fedulov.vs@yandex.ru*

Поступила в редакцию 22.05.2024 г.

После доработки 29.11.2024 г.

Принята к публикации 05.12.2024 г.

Важную информацию об осадочном органическом веществе (ОВ) представляют исследования молекулярного и углеводородного состава в морских донных отложениях. В данной работе было изучено распределение углеводородов и молекулярных маркеров по глубине осадочного чехла в области линейной депрессии Западно-Карской ступени. Для этого в ходе 89-го рейса НИС “Академик Мстислав Келдыш” были отобраны две колонки осадков: на станции 7444 и на фоновой станции 7441. Методом ГХ–МС анализа было измерено распределение *n*-алканов и установлены особенности изменения биомаркерных индексов по глубине осадка. Было показано, что высшая наземная растительность вносила доминирующий вклад в осадочное ОВ морских осадков на станциях 7444 и 7441. ОВ имело низкую зрелость, что показывают значения отношения $Ts/(Ts+Tm)$. Согласно значениям индексов $\Gamma_{31}-S/\Gamma_{31}-(S+R)$ и NAR, в исследуемом районе наблюдался небольшой постоянный привнос нефтяных углеводородов, при этом на фоновой станции 7441 он меньше. По характеру изменения индексов CPI_{25-33} , TAR и NAR было предположено присутствие нефтяных углеводородов антропогенного происхождения в приповерхностных слоях 0–15 см осадка на фоновой станции 7441.

Ключевые слова: углеводороды, биомаркеры, морской осадок, органическое вещество, Карское море, депрессия

DOI: 10.31857/S0016752525040028, **EDN:** FXJLDQ

ВВЕДЕНИЕ

Значительную роль в глобальном цикле углерода играют регионы, в которых происходит круговорот углерода между сушей и океаном. Считается, что около 80 % глобального органического углерода захоронено в мелководных морских системах (Hedges, Keil, 1995; Tesi et al., 2007). Большая часть таких систем, глубина которых ≤ 250 м, находится в акватории Северного Ледовитого океана. При этом значительная территория мелководного шельфа входит в состав Российской Федерации. Учитывая, что на Арктику приходится до 25 % неразведанных традиционных ресурсов углеводородного сырья (Семенюк, 2022), изучение источников углеводородов и процессов, оказывающих влияние на седиментацию органического вещества (ОВ), представляет большой интерес для

исследования глобального цикла углерода (Gao et al., 2021). В органической геохимии изучение распределения углеводородов до сих пор остается важным инструментом для идентификации исходного ОВ. Исследование ОВ морских осадков арктических морей дает информацию о его накоплении и составе (Jeng et al., 2003). А вариативность в глубинном распределении молекулярного состава ОВ донных отложений Арктики может сообщить о направленности и интенсивности преобразования ОВ в диагенезе (Петрова и др., 2010; Morgunova et al., 2019).

Существует значительное количество работ, посвященных исследованиям углеводородов-биомаркеров в морских осадках. Множество из них отражают исследования в поверхностных морских отложениях (Macias-Zamora, 1996; Aboul-Kassim,

Simoneit, 1996; Jeng et al., 2003; Mille et al., 2007; Xiao et al., 2013; Zaghdien et al., 2017). В частности, использовались методы многомерного статистического анализа для группировки биомаркерных индикаторов/индексов в соответствии с их вероятностным источником поступления (Aboul-Kassim, Simoneit, 1996; Goni et al., 2000; Yunker et al., 1995) и выявлялась оценка привноса терригенного ОВ (Bourbonniere, Meyers, 1996; Yunker et al., 1995; 2011; Mille et al., 2007; Krajewska et al., 2023). Существуют работы, в которых исследования ОВ проводились по глубине отбора морских осадков (Gao et al., 2021; Li et al., 2022) и были описаны палеоусловия накопления ОВ, исходя из биомаркерных индексов (Jeng et al., 2003; Knoll et al., 2007; Xu, Wang, 2022; Ogbesejana et al., 2023).

Пристальное внимание уделено биогеохимическим исследованиям Арктического региона. С помощью углеводов и молекулярных маркеров, а также данных об изменении морского ледяного покрова изучают поступление первичной биологической продукции и ее роль в углеродном цикле Арктики (Kolling et al., 2020; Horner et al., 2016; Xiao et al., 2013; Yunker et al., 1995; Bai et al., 2024; Dong et al., 2022). Распределение ОВ в морской воде и донных осадках Арктического бассейна, как и в Мировом океане, тесно связано с влиянием антропогенного фактора на экосистему Арктики. Обширные исследования на эту тему включают в себя изучение распределения алифатических и полиароматических углеводов в морской воде и донных отложениях Баренцева моря (Morgunova et al., 2019; Blumenberg et al., 2016; Krajewska et al., 2023), моря Лаптевых, Восточно-Сибирского моря (Zegouagh et al., 1996; Boucsein et al., 2002; Xiao et al., 2013; Horner et al., 2016; Гринько и др., 2020), а также Карского моря (Boucsein et al., 2002; Gebhardt et al., 2004; Xiao et al., 2013; Glukhovets, Goldin, 2020; Nemirovskaya, Khramtsova, 2022) и Северного Ледовитого океана (Петрова и др., 2010; Yunker et al., 2011).

В рамках международного российско-германского проекта SIRRO (Siberian River Runoff) 1995–2003 гг. в Карском море были проведены подробные комплексные исследования, в которых были выявлены геологические, геохимические, гидрохимические и другие особенности Карского моря (Галимов и др., 2006; Gebhardt et al., 2004). Однако в этом проекте было уделено мало внимания углеводородному и молекулярному составу ОВ донных отложений. Поэтому в настоящей работе изучались источники происхождения ОВ на основе данных о вертикальном распределении углеводов и биомаркерных индексов в ОВ морских осадков Карского моря.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Краткое описание района исследований

В ходе 89-го рейса НИС “Академик Мстислав Келдыш” в 2022 г. (рис. 1) на станции 7444 в центральной части осадочного тела на дне крупной субмеридиональной депрессии (глубина моря составляла 225 м) была отобрана колонка осадков. По данным высокочастотного профилирования в этой области были обнаружены признаки газонасыщенности осадочных толщ в виде газовой “трубы” (Баранов и др., 2023). На расстоянии 68 км от станции 7444 находилась фоновая станция (станция сравнения) проботбора 7441 (глубина моря составляла 110 м), расположенная на Западно-Карской ступени вне зоны разломов и линейных депрессий. Однако в 9 км от станции 7441 располагалось Ленинградское газоконденсатное месторождение.

Осадки отбирали с помощью мультикорера (МК) и гравитационной трубы большого диаметра (ТБД). МК использовался для отбора осадков из верхних горизонтов до 20–30 см, ТБД – из горизонтов до 7 м. Колонки осадков 7444 и 7441 представляли собой алевроитово-пелитовые илы темно-серого цвета.

Выделение фракции насыщенных углеводов и ГХ–МС анализ углеводов-биомаркеров

Деление на фракции ОВ, выделенного из осадка, проводили по методике, разработанной

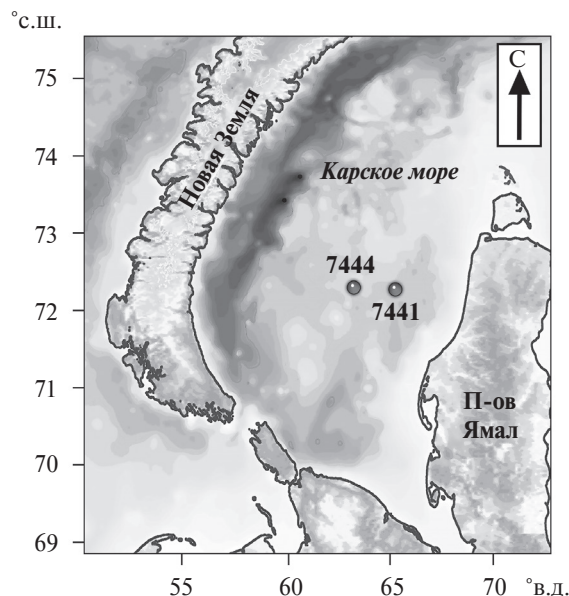


Рис. 1. Карта расположения станций проботбора морских осадков 89-го рейса НИС “Академик Мстислав Келдыш” в 2022 г.

в лаборатории геохимии углерода ГЕОХИ РАН им. В.И. Вернадского (Галимов, Фрик, 1985). Осадки высушивали при температуре 50 °С, перетирали в шаровой мельнице (тонкость помола ≈60 мкм), затем проводили непрерывную горячую экстракцию ОВ из осадков в аппарате Сокслета смесью бензола и метанола (9:1 об.) в течение 36 ч. В образец ОВ добавляли *n*-пентан в 50-кратном избытке для отделения асфальтенов. После деасфальтенизации и упаривания пентанового раствора проводили последовательное элюирование фракций возрастающей полярности методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле АСКГ с размером зерен 0.2–0.5 мм. В ходе элюирования выделяли неполярную гексановую фракцию, три фракции возрастающей полярности: гексан-бензольную, бензольную и бензол-метанольную. Отгонку растворителей полученных фракций проводили на ротаторном испарителе. Концентрированные фракции доводили до постоянного веса на воздухе. Гексановая фракция рассматривается как фракция алифатических углеводородов.

Хромато-масс-спектрометрический анализ гексановой фракции насыщенных УВ проводился на

газовом хроматографе “Маэстро ГХ” с квадрупольным масс-спектрометром “Маэстро-αМС” (Интерлаб, Россия). Использовалась капиллярная колонка 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм Ultra-ALLOY (95 % диметил, 5 % дифенилполисилоксан), газ-носитель – гелий марки 6.0, температура испарителя составляла 315 °С. Программирование температуры термостата для измерения состава УВ-биомаркеров гексановой фракции было следующим: старт 80 °С, нагрев от 80 до 200 °С со скоростью 4 °С/мин, нагрев от 200 до 315 °С со скоростью 3 °С/мин; время анализа – 90 мин. Измерения *n*-алканов и изопренанов производились по характерному осколочному иону *m/z* 85, терпанов – по *m/z* 191, стеранов – по *m/z* 217. Идентификацию УВ-биомаркеров проводили с помощью библиотеки NIST-22 (табл. 1). В работе приведены типичные масс-фрагментограммы для изученных образцов. Различия в масс-фрагментограммах в изученных горизонтах и станциях заключались в разных интенсивностях пиков идентифицированных углеводородов.

Сходимость результатов измерений ($r_{\text{абс}}$) не превышала 1.4 %.

Таблица 1. Обозначение пентациклических терпанов и стеранов на масс-фрагментограммах

Обозначение	Название соединения
<i>Терпаны</i>	
Ts	18α(H)-22,29,30-триснорнеогопан
Tm	17α(H)-22,29,30-трисноргопан
β-Tm	17β(H)-22,29,30-трисноргопан
28,30-БНГ	17α(H),18α(H),21β(H)-28,30-бисноргопан
Г ₂₉	17α(H),18α(H),21β(H)-30-норгопан
М ₂₉	17β(H),18α(H),21α(H)-30-норгопан (норморетан)
Г ₃₀	17α(H),18α(H),21β(H)-гопан
М ₃₀	17β(H),18α(H),21α(H)-гопан (моретан)
ββ-Г ₃₀	17β(H),18α(H),21β(H)-гопан
Г ₃₀ -ен	гоп-20(21)-ен
Ol	18α-олеанан
Г ₃₁ -S(R)	17α(H),21β(H)-30-гомогопан 22S(R)
ββ-Г ₃₁	17β(H),21β(H)-30-гомогопан
<i>Стераны</i>	
ααC ₂₇ -S(R)	5α(H),14α(H),17α(H)-холестан 20S(R)
ββC ₂₇ -S(R)	5α(H),14β(H),17β(H)-холестан 20S(R)
ααC ₂₈ -S(R)	5α(H),14α(H),17α(H)-24-метилхолестан 20S(R),
ββC ₂₈ -S(R)	5α(H),14β(H),17β(H)-24-метилхолестан 20S(R)
ααC ₂₉ -S(R)	5α(H),14α(H),17α(H)-24-этилхолестан 20S(R)
ββC ₂₉ -S(R)	5α(H),14β(H),17β(H)-24-этилхолестан 20S(R)

РЕЗУЛЬТАТЫ

n-алканы и изопреноиды

Среднее вертикальное распределение *n*-алканов по колонкам осадков станций 7444 и 7441 показано на рис. 2, а соответствующие углеводородные параметры, рассчитанные из результатов измерений, представлены в табл. 2. Распределения *n*-алканов по глубине осадка колонок 7444 и 7441 в диапазоне $n\text{-C}_{16}$ – $n\text{-C}_{35}$ имеют бимодальное распределение с широким локальным максимумом в области длинноцепочечных *n*-алканов и небольшим максимумом в области короткоцепочечных *n*-алканов. В ОВ морских осадков станции 7444 среди короткоцепочечных *n*-алканов преобладал $n\text{-C}_{18}$, за исключением горизонта 5–10 см. Для обеих колонок доминирующим компонентом в длинноцепочечных *n*-алканах был пик $n\text{-C}_{27}$, который немного превышал пики $n\text{-C}_{29}$ и $n\text{-C}_{31}$.

В ОВ колонки станции 7444 величина отношения Pr/Ph изменялась в широком диапазоне 0.57–3.11, сильнее всего изменяясь до горизонта 100 см. Для колонки станции 7441 величина отношения Pr/Ph всегда была меньше единицы, незначительные изменения этого отношения наблюдались в поверхностных слоях. Изопреноидный коэффициент K_i , который меньше зависит от условий термической зрелости ОВ. Для ОВ колонки станции 7444 коэффициент K_i также сильнее всего изменялся до горизонта 100 см. Для колонки 7441 величины K_i , $\text{Pr}/n\text{-C}_{17}$ и $\text{Ph}/n\text{-C}_{18}$ возрастали, что свидетельствует об увеличении микробной активности с увеличением глубины осадка (González-Vila et al., 2003).

Значения индекса CPI_{25-33} варьируются в диапазонах 2.99–4.59 и 2.00–3.90 для станции 7444 и 7441 соответственно. Это указывает на сильное

преобладание нечетных длинноцепочечных *n*-алканов. Особенно сильные колебания этого индекса отмечаются в приповерхностных горизонтах осадка колонки 7441.

Величина индекса NAR, отражающая пропорцию между автохтонными и аллохтонными *n*-алканами, варьируется в диапазонах 0.41–0.55 и 0.26–0.44 для станции 7444 и 7441 соответственно и указывает на стабильный привнос нефтяных углеводородов в ОВ морских осадков (Mille et al., 2007). При этом отсутствуют сильные изменения этого индекса по мере увеличения глубины, за исключением горизонта 0–15 см станции 7441. Величина индекса TAR, отражающая вклад биогенных наземных источников ОВ по отношению к водным (Bourbonniere, Meyers, 1996; Meyers, 2003; Silliman, Schelske, 2003), изменялась в диапазоне 4.31–10.68, составляя в среднем 6.97 для осадка колонки станции 7444, и в диапазоне 2.21–10.45, составляя в среднем 5.95 для осадка колонки станции 7441. Это указывает на то, что высшая наземная растительность вносила доминирующий вклад в осадочное ОВ морского осадка в области пробоотбора. По мере увеличения глубины осадка индекс TAR увеличивался. При расчете индекса TAR не был учтен *n*-алкан C_{15} из-за отсутствия пика на хроматограмме. Видимо, это является особенностью некоторых регионов Карского моря (Nemirovskaya, Khramtsova, 2022). Также *n*-алкан C_{15} не был обнаружен в морских осадках залива Фос Средиземного моря (Mille et al., 2007).

Соотношение $n\text{-C}_{17}/n\text{-C}_{29}$, отражающее относительный вклад аллохтонных и автохтонных углеводородов ОВ морских осадков (Venkatesan, Kaplan, 1982; Mille et al., 2007;), и соотношение S/L , указывающее на происхождение *n*-алканов из бактерий и водорослей или высших растений (Meyers,

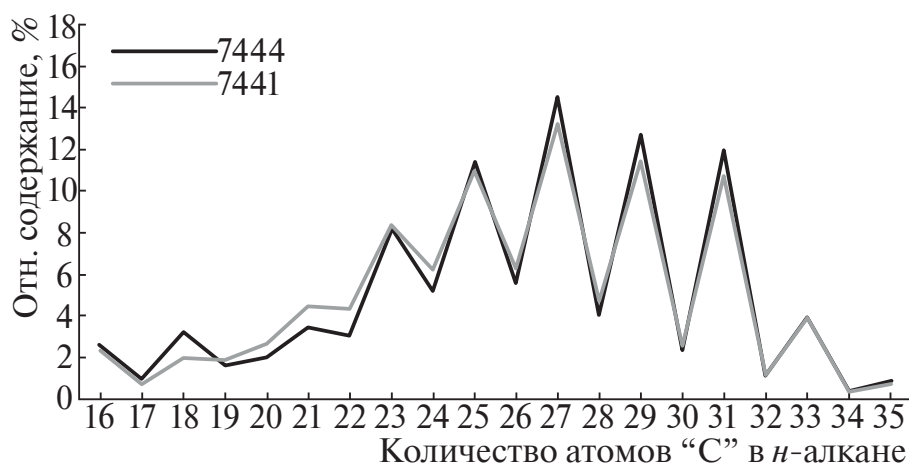


Рис. 2. Среднее вертикальное распределение *n*-алканов в гексановой фракции ОВ морских осадков.

Таблица 2. Геохимические характеристики ОВ морских осадков по *n*-алканам и изопреноидам (*m/z* 85)

Горизонт, см	Pr/Ph	K _i *	Pr/ <i>n</i> -C ₁₇	Ph/ <i>n</i> -C ₁₈	CPI _{25–33} **	TAR***	$\frac{n-C_{17}}{n-C_{29}}$	S/L****	NAR*****
<i>Станция 7444</i>									
0–5	1.58	0.46	0.90	0.26	3.85	4.54	0.15	0.23	0.48
5–10	3.11	0.42	1.08	0.14	3.89	4.42	0.17	0.33	0.47
10–15	2.40	0.54	1.10	0.24	3.36	4.31	0.12	0.19	0.42
46–50	0.57	0.28	0.36	0.24	2.99	5.44	0.07	0.14	0.41
71–75	1.19	0.08	0.38	0.04	3.49	6.35	0.05	0.17	0.46
107–111	1.70	0.20	0.67	0.09	3.27	7.99	0.05	0.12	0.45
149–153	1.66	0.24	0.59	0.12	3.68	6.67	0.08	0.15	0.48
221–225	1.14	0.25	0.74	0.14	3.21	8.95	0.04	0.13	0.44
289–293	0.48	0.28	0.55	0.23	4.18	9.78	0.04	0.13	0.52
356–360	0.85	0.16	0.36	0.11	3.90	6.98	0.07	0.16	0.50
423–427	1.21	0.17	0.47	0.10	3.90	6.82	0.08	0.16	0.50
496–500	0.82	0.23	0.92	0.14	4.59	10.68	0.02	0.10	0.55
545–549	1.10	0.12	0.30	0.07	3.81	7.82	0.08	0.15	0.50
622–626	1.14	0.25	0.51	0.15	4.06	6.85	0.08	0.14	0.52
<i>Станция 7441</i>									
Поверхность	0.36	0.44	0.35	0.49	3.81	2.21	0.21	0.35	0.41
0–5	0.40	0.31	0.40	0.29	2.83	3.62	0.04	0.22	0.32
5–10	0.50	0.22	0.38	0.18	2.77	4.81	0.08	0.19	0.35
10–15	0.75	0.17	0.41	0.12	2.00	6.99	0.08	0.19	0.26
14–18	0.34	0.46	0.34	0.52	3.90	3.65	0.07	0.25	0.44
38–42	0.39	0.32	0.33	0.32	3.28	6.16	0.06	0.14	0.43
83–87	0.40	0.36	0.47	0.33	3.16	7.58	0.03	0.10	0.42
151–155	0.37	0.87	1.03	0.83	3.22	7.34	0.01	0.09	0.42
216–220	0.39	0.59	0.43	0.69	3.00	10.45	0.03	0.07	0.41
304–308	0.53	0.79	0.93	0.73	3.08	6.67	0.02	0.10	0.41

Примечания. *K_i = (Pr + Ph)/(*n*-C₁₇ + *n*-C₁₈).

**CPI_{25–33} = 0.5[Σ*n*-C_{25–33}(нечет.)/Σ*n*-C_{24–32}(чет.) + Σ*n*-C_{25–33}(нечет.)/Σ*n*-C_{26–34}(чет.)].

***TAR – terrigenous to aquatic ratio = (*n*-C₂₇ + *n*-C₂₉ + *n*-C₃₁)/(*n*-C₁₅ + *n*-C₁₇ + *n*-C₁₉).

****S/L = Σ *n*-C₂₁/Σ *n*-C₂₂.

*****NAR – natural alkane ratio = (Σ*n*-C_{19–32} – 2Σ*n*-C_{20–32}(четные))/Σ*n*-C_{19–32}.

Ishiwatari, 1993), полностью согласуются между собой и с индексом TAR как для станции 7444, так и для станции 7441.

Терпаны

Типичная масс-хроматограмма терпанов в ОВ морских осадков представлена на рис. 3, терпанные параметры отражены в табл. 3.

На всех горизонтах пробоотбора колонок станций 7444 и 7441 были выявлены гопаны состава C₂₇–C₃₁, включая C₂₈ 17α(H), 18α(H), 21β(H)–28,30-бис-

норгопан и гопен состава C₃₀, находящийся в высокой концентрации (Meredith et al., 2008). Считается, что данные соединения происходят из микроорганизмов, находящихся в зонах сульфат-редукции в морских отложениях, связанных с углеводородными источниками (Brune et al., 2000; Peters et al., 2005). Практически на всех горизонтах колонки станции 7444 соотношение Γ₂₉/Γ₃₀ было близко к единице, при этом содержание M₃₀ было ниже Γ₃₀ (K_{M30}). В колонке станции 7441 количество Γ₃₀ было выше, чем Γ₂₉.

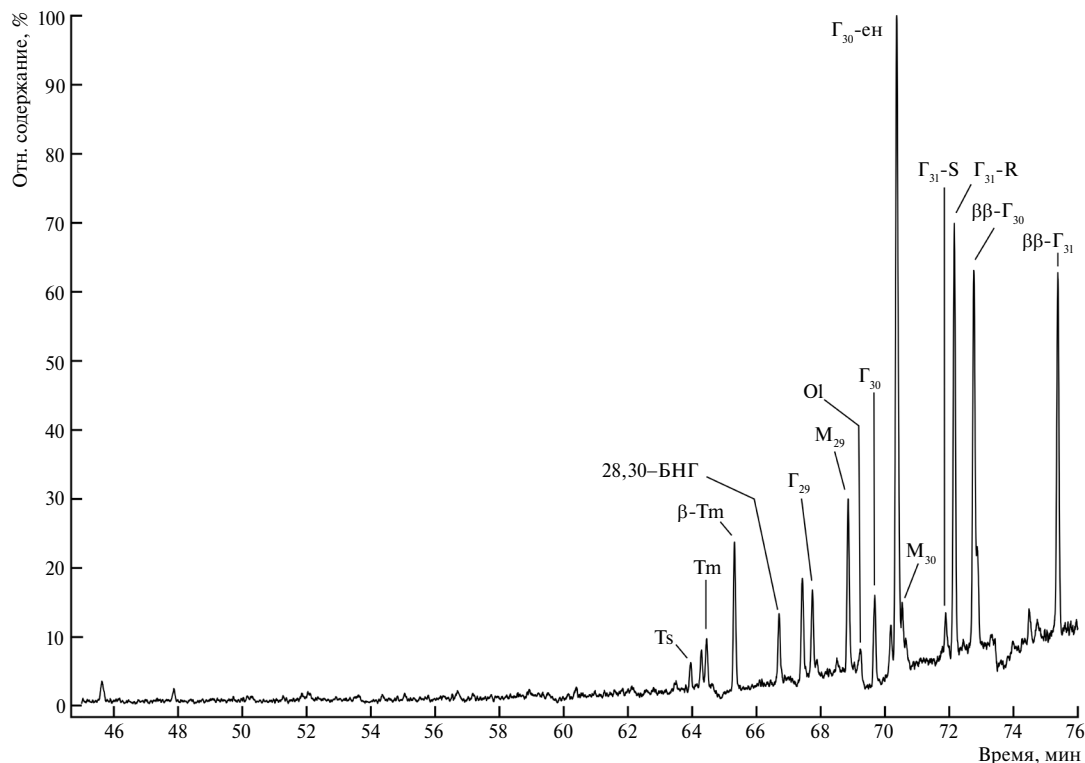


Рис. 3. Типичная масс-фрагментограмма терпанового ряда (m/z 191) в ОВ морского осадка (на примере горизонта 545–549 см станции 7444).

Помимо этого, на всех горизонтах обеих колонок отмечается низкое содержание 18α -олеанана (K_{OI}). Индексы K_{M30} и K_{OI} на станциях 7444 и 7441 имеют низкие значения, при этом происходит их незначительное увеличение с глубиной.

Коэффициент эпимеризации гомогопана состава C_{31} ($\Gamma_{31}-S/\Gamma_{31}-(S+R)$) используется в качестве индекса зрелости в геохимии нефти, достигая равновесного значения в интервале 0.57–0.62 (Seifert and Moldowan, 1980; Peters et al., 2005). Для ОВ колонки 7441 значения этого индекса изменялись в узком интервале 0.09–0.20, для ОВ колонки 7444 – 0.09–0.23, при этом на горизонте 496–500 см $\Gamma_{31}-S/\Gamma_{31}-(S+R)$ достигал значения 1.00. Соотношение 18α -22,29,30-триснорнеогопана (Ts) и 17α -22,29,30-трисноргопана (Tm) в виде индекса $Ts/(Ts+Tm)$ также является показателем зрелости, который лучше указывает на то, что ОВ морских осадков находится на начальном этапе термического созревания (Moldowan et al., 1986; Nabbefeld et al., 2010). Ts и $\Gamma_{32}-S(R)$ имеют нефтяное происхождение; обнаружение этих углеводородов в малых количествах может быть обусловлено подтоком нефтяного ОВ из вечной мерзлоты в морской осадок (Wenger et al., 2002; Гринько и др., 2020).

Стераны

Типичная масс-хроматограмма стеранов, определенных для ОВ морских осадков колонки 7444, представлена на рис. 4, она отражает очень низкие концентрации стерановых углеводородов, биомаркерные коэффициенты представлены в табл. 4.

Все образцы ОВ имели схожий состав биомаркеров стеранового ряда, среди которых выделялись в основном регулярные стераны состава $C_{27}-C_{29}$, а также отмечается небольшое содержание диастеранов. Примечательно, что содержание прегнанов (не отражены на масс-фрагментограмме) состава C_{21} и C_{22} было незначительным. Среди регулярных стеранов на всех горизонтах обеих станций преобладал этилхолестан (C_{29}), хотя на некоторых горизонтах отмечалось повышенное содержание холестерина (C_{27}); при этом содержание метилхолестана (C_{28}) было приблизительно в 1.5–2.5 раза ниже холестерина (C_{27}) в обеих колонках, за исключением некоторых горизонтов колонки 7441.

Были рассчитаны стерановые коэффициенты изомеризации этилхолестана ($K_1^{3p}(C_{29})$ и $K_2^{3p}(C_{29})$), которые часто используются для определения степени зрелости нефтей и нефтематеринских пород. В ОВ зрелых нефтей равновесные коэффициенты $K_1^{3p}(C_{29})$ и $K_2^{3p}(C_{29})$ составляют 0.52–0.55

Таблица 3. Геохимические характеристики ОВ морских осадков по терпанам (m/z 191)

Горизонт, см	Ts/(Ts+Tm)	Γ_{29}/Γ_{30}	K_{M30}^*	K_{Ol}^{**}	$\Gamma_{31}-S/\Gamma_{31}-(S+R)$	$\Sigma\text{стер.}/\Sigma\text{гоп.}^{***}$
<i>Станция 7444</i>						
0–5	0.31	0.74	0.30	0.14	0.23	0.51
5–10	0.33	0.83	0.32	0.12	0.18	0.61
10–15	0.25	0.98	0.30	0.09	0.21	0.52
46–50	0.23	0.72	0.32	0.11	0.09	0.49
71–75	0.32	0.94	0.40	0.14	0.14	0.48
107–111	0.42	0.84	0.40	0.22	0.10	0.58
149–153	0.31	1.00	0.40	0.17	0.12	0.34
221–225	0.37	0.80	0.43	0.25	0.12	0.46
289–293	0.41	0.82	0.34	0.22	0.17	0.77
356–360	0.36	0.99	0.44	0.24	0.10	0.38
423–427	0.29	1.06	0.45	0.22	0.11	0.44
496–500	0.40	0.77	0.38	0.16	1.00	0.45
545–549	0.39	0.91	0.46	0.27	0.10	0.38
622–626	0.35	1.03	0.44	0.18	0.13	0.44
<i>Станция 7441</i>						
Поверхность	0.29	0.72	0.25	0.13	0.20	0.73
0–5	0.37	0.69	0.33	0.16	0.17	0.48
5–10	0.37	0.64	0.35	0.12	0.12	0.32
10–15	0.33	0.74	0.28	0.10	0.18	0.43
14–18	0.37	0.71	0.31	0.13	0.13	0.36
38–42	0.34	0.65	0.35	0.13	0.16	0.36
83–87	0.36	0.70	0.37	0.13	0.12	0.28
151–155	0.40	0.65	0.37	0.15	0.09	0.27
216–220	0.35	0.74	0.29	0.14	0.16	0.46
304–308	0.40	0.67	0.37	0.12	0.12	0.37

Примечания. * $K_{M30} = M_{30}/(M_{30} + \Gamma_{30})$.

** $K_{Ol} = Ol/(Ol + \Gamma_{30})$.

*** $\Sigma\text{стер.}/\Sigma\text{гоп.} = \Sigma(\alpha\alpha C_{27-29}(S+R))/\Sigma(\Gamma_{27-31})$.

и 0.67–0.71 соответственно (Peters et al., 2005). Для колонок станций 7444 и 7441 $K_1^{\text{зр}}$ (C_{29}) изменялся в интервалах 0.39–0.80 и 0.20–0.49, $K_2^{\text{зр}}$ (C_{29}) – в интервалах 0.72–0.94 и 0.61–0.74 соответственно.

Так как мы рассматриваем современное осадкообразование, то оценивать степень зрелости осадочного ОВ лучше по терпановым индексам. А такие высокие значения стерановых индексов позволяют предположить присутствие аллохтонных углеводородов в осадках колонки станции 7444 практически по всей глубине отбора проб, при этом их привнос на станции 7441 существенно меньше (Gao et al, 2021).

ОБСУЖДЕНИЕ

При рассмотрении распределения *n*-алканов (рис. 2) было установлено превышение нечетных длинноцепочечных *n*-алканов над четными по всей глубине пробоотбора для колонок станций 7444 и 7441. При оценке генезиса ОВ это говорит о существенном вкладе наземных растений, причем максимумы приходятся на нечетные *n*-алканы в диапазоне C_{23-35} , типичные для восков высшей растительности; а максимум при C_{27} указывает на древесную растительность. Наличие не выделяющегося максимума при C_{18} говорит о небольшом вкладе морского фитопланктона. Одинаковое преобладание длинноцепочечных *n*-алканов C_{27} , C_{29}

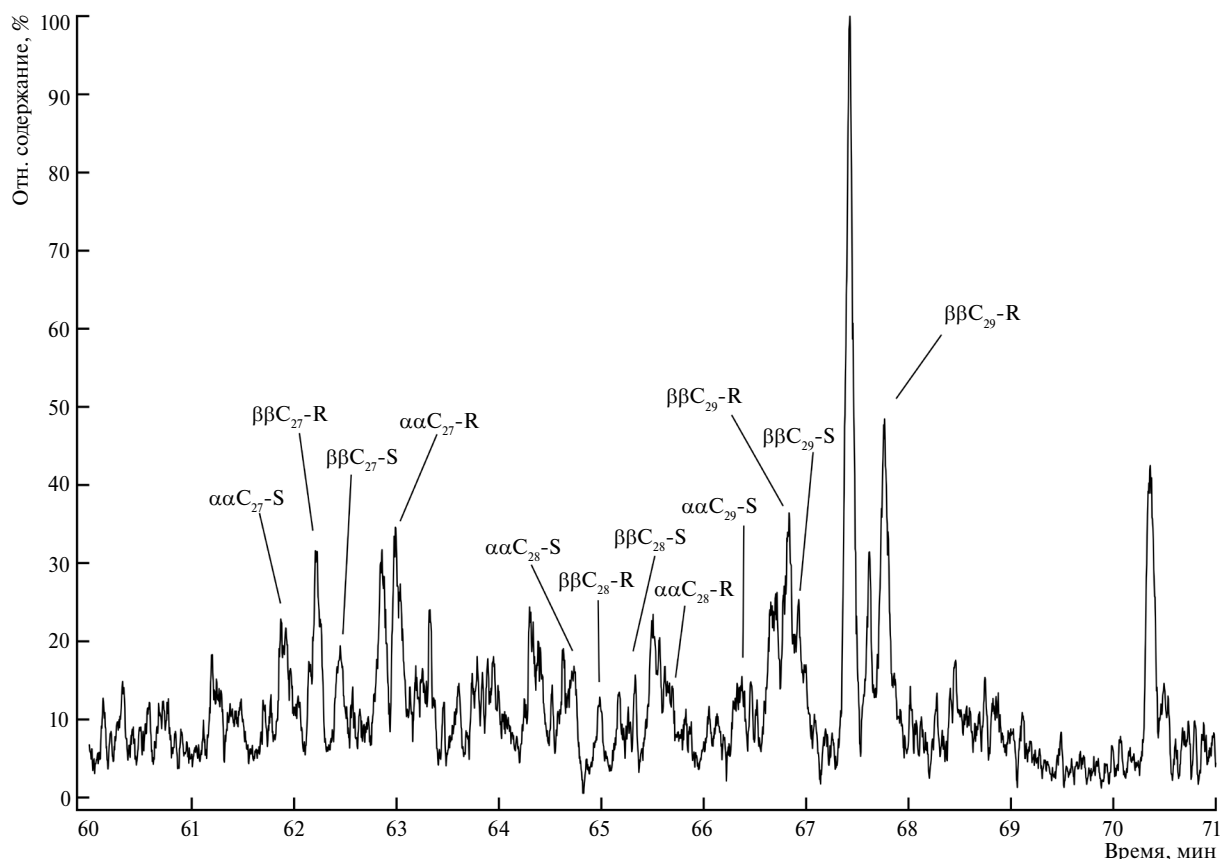


Рис. 4. Типичная масс-фрагментограмма стеранового ряда (m/z 217) в ОВ морского осадка (на примере горизонта 545–549 см станции 7444).

и C_{31} в распределении, говорит нам об одинаковом механизме поступления в осадочное ОВ останков высших растений по всей глубине осадков на всех станциях. Согласованность между индексами S/L и $n-C_{17}/n-C_{29}$ указывает на одинаковый источник осадочного ОВ в этом районе. Такой высокий вклад наземной растительности в ОВ морских осадков, скорее всего, связан с положением станций пробоотбора, поскольку эти станции располагались вблизи полуострова Ямал, а также области речного стока реки Оби.

Для последующей дискуссии были построены вертикальные профили биомаркерных индексов ОВ по глубине осадка, которые имеют сходства (рис. 5) и различия (рис. 6) в глубинном распределении.

В первую очередь обращает на себя внимание практически не изменяющийся с глубиной осадка индекс эпимеризации гомогепана $\Gamma_{31}-S/\Gamma_{31}-(S+R)$, отвечающий за зрелость ОВ (рис. 5). Такие невысокие значения характерны для обычного процесса седиментации ОВ. Резкое увеличение значения этого коэффициента до 1.00 на глубине

500 см вероятнее всего обуславливается подтоком нефтяного ОВ и увеличением интенсивности микробиальных процессов преобразования ОВ, что также подтверждается наличием аналогичных изменений индексов TAR и NAR на этом горизонте. Также на приток и общий источник нефтяного ОВ указывает согласованность между стерановыми коэффициентами зрелости $K_1^{3p}(C_{29})$ и $K_2^{3p}(C_{29})$.

Отсутствие заметных изменений индекса CPI_{25-33} с глубиной указывает на начальную стадию диагенеза ОВ, а высокое значение $CPI_{25-33} > 3$ указывает на его низкую степень зрелости. Заметное изменение этого индекса в приповерхностных слоях осадка на станции 7441 может указывать на присутствие аллохтонных углеводородов. На загрязнение нефтяными углеводородами также могут указывать вариации других индексов в этой области: в частности, индекс NAR, который на горизонте 10–15 см резко уменьшается; индекс TAR, значения которого выходят за пределы общего тренда в приповерхностных слоях осадка.

По соотношению Pr/Ph (рис. 6) условия диагенеза в данном интервале глубин являются субо-

Таблица 4. Геохимические характеристики ОВ морских осадков по стеранам (m/z 217)

Горизонт, см	Регулярные стераны			$K_1^{3p}(C_{29})^*$	$K_2^{3p}(C_{29})^{**}$
	C_{27}/C_{29}	C_{28}/C_{29}	$C_{27}:C_{28}:C_{29}$		
Станция 7444					
0–5	0.63	0.30	32–16–52	0.41	0.53
5–10	1.02	0.43	41–18–41	0.41	0.67
10–15	0.68	0.25	35–13–52	0.40	0.62
46–50	1.10	0.66	40–24–36	0.35	0.40
71–75	0.83	0.51	35–22–43	0.32	0.58
107–111	1.40	0.34	51–13–36	0.36	0.48
149–153	0.64	0.50	30–23–47	0.36	0.52
221–225	0.85	0.52	36–22–42	0.35	0.53
289–293	0.71	0.56	31–25–44	0.40	0.53
356–360	0.85	0.49	36–21–43	0.28	0.52
423–427	0.66	0.27	34–14–52	0.27	0.51
496–500	0.98	0.59	38–23–39	0.29	0.50
545–549	0.93	0.33	41–15–44	0.18	0.46
622–626	0.95	0.33	42–14–44	0.26	0.51
Станция 7441					
Поверхность	1.27	0.81	41–26–33	0.52	0.65
0–5	1.29	0.78	42–25–33	0.35	0.47
5–10	1.01	0.58	39–22–39	0.40	0.59
10–15	0.95	0.60	37–24–39	0.36	0.47
14–18	1.07	0.58	40–22–38	0.44	0.51
38–42	1.06	0.72	38–26–36	0.37	0.55
83–87	0.68	0.66	29–28–43	0.31	0.43
151–155	0.86	0.61	35–25–40	0.27	0.40
216–220	0.96	0.48	39–20–41	0.36	0.48
304–308	1.08	0.67	39–24–37	0.34	0.38

Примечания. $*K_1^{3p}(C_{29}) = \alpha\alpha C_{29} - S / \alpha\alpha C_{29} - (S+R)$.

$**K_2^{3p}(C_{29}) = \beta\beta C_{29} - (S+R) / (\beta\beta C_{29} - (S+R) + \alpha\alpha C_{29} - R)$.

кислительными или слабовосстановительными в осадке на станции 7444 и восстановительными в осадке на станции 7441. Вариации в значениях Pr/Ph на станции 7444 указывают на изменения окислительно-восстановительных палеоусловий осадконакопления. Так как вариации значений Pr/Ph в осадке на станции 7441 с глубиной невелики (за исключением поверхностных горизонтов), то можно сделать вывод, что в исследуемом районе стабильная окислительно-восстановительная обстановка, а в поверхностных слоях происходят интенсивные микробные процессы. Сильные изменения этого отношения с глубиной осадка на станции 7444 указывают на более значительный

привнос петрогенных углеводородов. Резкое увеличение отношения $Pr/n-C_{17}$ и $Ph/n-C_{18}$ в осадке на станции 7441, которое наблюдается на изопреноидных профилях, означает увеличение интенсивности микробных преобразований ОВ. Интенсивность изменения изопреноидного коэффициента K_1 указывает на то, что в осадке станции 7441 на скорость диагенетического преобразования осадочного ОВ в меньшей степени влияет привнос петрогенных углеводородов, в отличие от осадка станции 7444. Однако скорость преобразования ОВ до n -алканов и изопреноидов может быть одинаковой на этих станциях, но за счет привноса нефтяных углеводородов данные могут быть искажены.

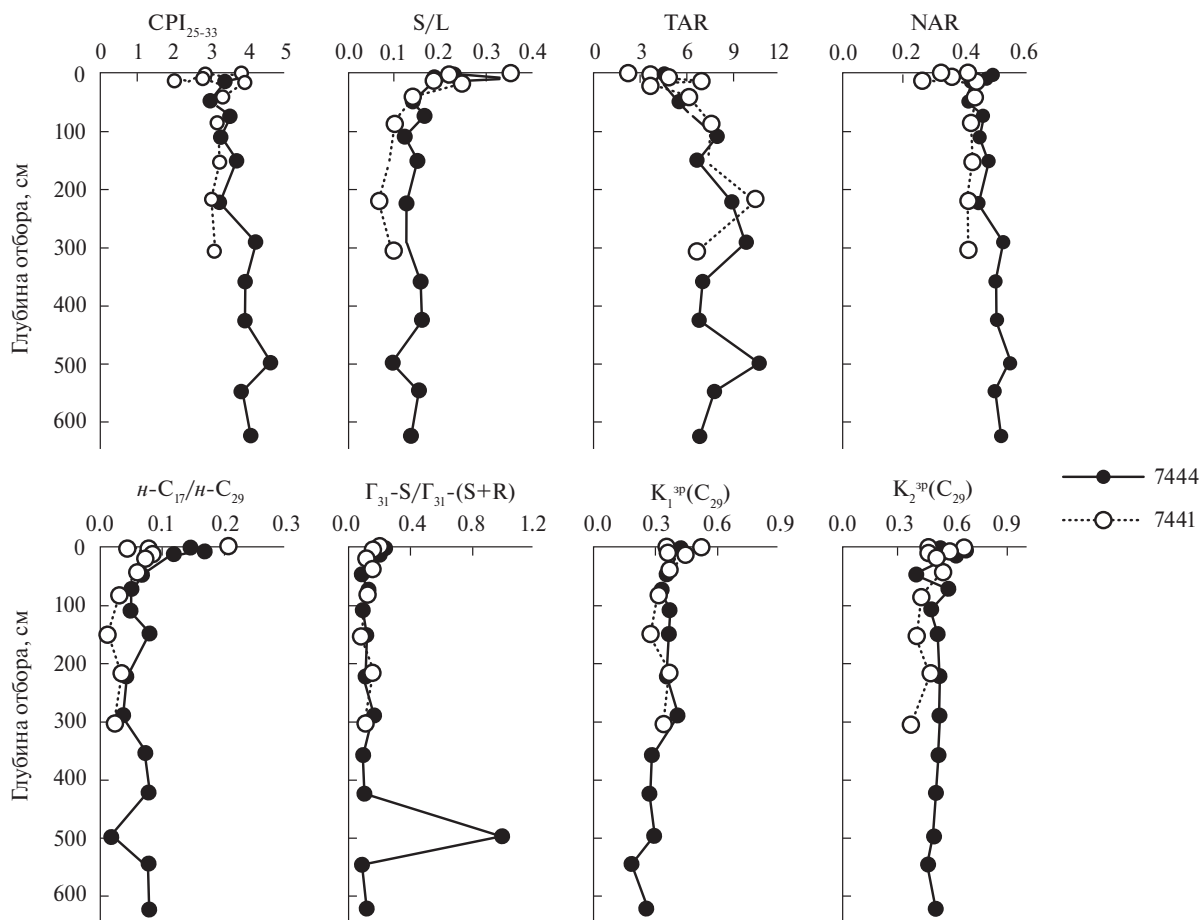


Рис. 5. Вертикальный профиль биомаркерных индексов, имеющих общий характер в распределении по глубине.

Относительно низкие значения индекса $Ts/(Ts+Tm)$ указывают на начальный этап термического созревания осадочного ОВ. Также значения этого индекса, находящиеся в интервале 0.2–0.3, указывают, что аллохтонные углеводороды были сгенерированы нефтегазоматеринскими толщами преимущественно карбонатного состава. На приток аллохтонных углеводородов также могут указывать низкие коэффициенты олеанана и моретана (K_{O1} и K_{M30}). Можно отметить, что более низкие значения K_{O1} в осадке на станции 7441 указывают на меньший привнос нефтяных углеводородов, по сравнению со станцией 7444. Дополнительно на это указывает отношение стеранов к гопанам ($\Sigma\text{стер.}/\Sigma\text{гоп.}$). Повышение значений изопреноидных индексов ($Pr/n-C_{17}$ и $Ph/n-C_{18}$) и понижение значений отношений стеранов C_{27}/C_{29} и C_{28}/C_{29} в осадке на станции 7441 указывает на небольшой привнос нефтяного ОВ. Обратная ситуация наблюдается для осадка станции 7444, где привнос нефтяного ОВ значительно выше. Соответственно, резкое уменьшение отношений стеранов C_{27}/C_{29} и C_{28}/C_{29} также подтверждает

ранее высказанные предположения об интенсивности микробиальных процессов, происходящих на различных горизонтах.

При исследовании фациальных условий осадконакопления строят график зависимости $Pr/n-C_{17}$ от $Ph/n-C_{18}$ (диаграмма Коннана – Кессоу, рис. 7).

Область построения этой диаграммы находится в интервалах от 0.1 до 10.0 по обеим осям, а для осадка станции 7444 некоторые значения выходят за эту область. Примечательно, что выходящие за область диаграммы значения изопреноидных индексов относятся к горизонтам с предполагаемым наличием зоны сульфат-редукции. Нахождение значений изопреноидных индексов в области пост-зрелого ОВ для современных осадков не обосновано, но расположение значений в этих областях обусловлено притоком аллохтонных углеводородов. Несмотря на то что зрелость ОВ исследуемых образцов нельзя оценить, окислительно-восстановительные условия седиментогенеза оцениваются верно и соответствуют выводам, сделанным выше

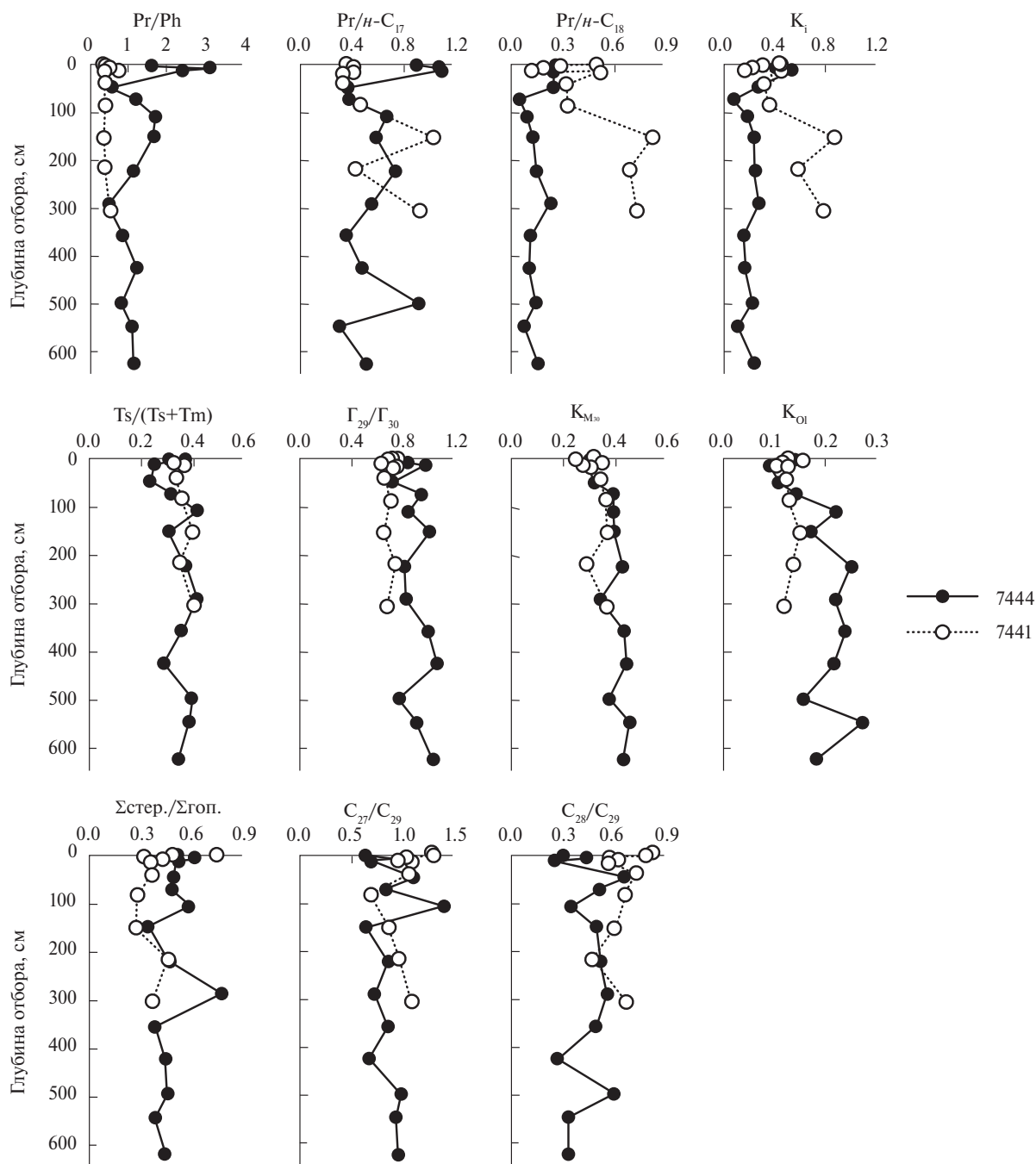


Рис. 6. Вертикальный профиль биомаркерных индексов, имеющих различный характер в распределении по глубине.

по значениям отношения Pr/Ph как для осадка станции 7441, так и для осадка станции 7444.

При рассмотрении вертикальных профилей биомаркерных индексов для осадка станции 7441 можно сделать вывод, что на процессы преобразования ОВ в меньшей степени влияют антропогенный и естественный привнос нефтяных углеводородов. Для осадка станции 7444 наблюдаются ярко выраженные аномалии в области 100 и 500 см (рис. 5, 6),

вероятно связанные с процессами, происходящими в зоне сульфат-редукции. Но вертикальные профили биомаркерных индексов по терпанам и стеранам показывают аномалии в области 300 см. Аналогичную аномалию имеют отношение Pr/Ph и индексы TAR и NAR. В области около 300 см, вероятнее всего, происходило активное микробное преобразование нефтяного ОВ, привнос которого был существенно выше по сравнению

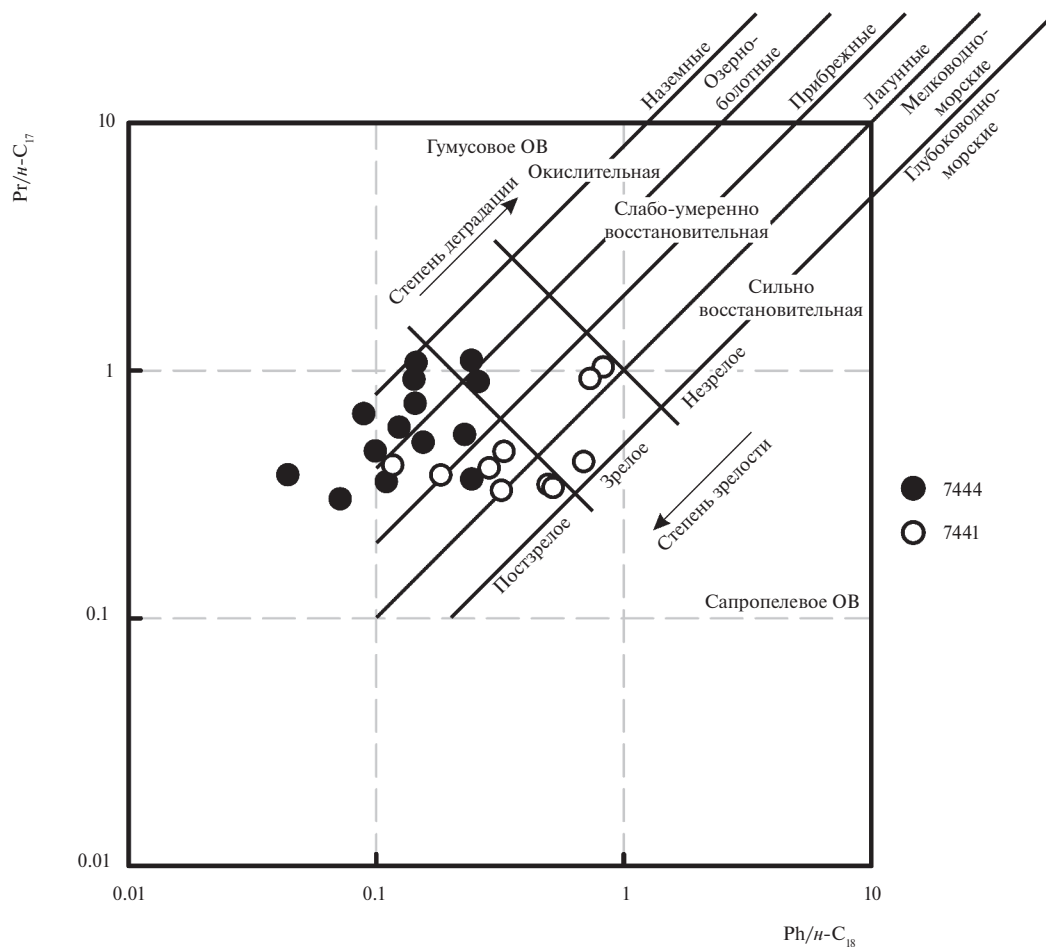


Рис. 7. График зависимости $Pr/n-C_{17}$ от $Ph/n-C_{18}$ для определения фациальных условий седиментогенеза и окислительно-восстановительных условий раннего диагенеза ОВ.

с поступлением ОВ в процессе осадкообразования для этой станции.

ВЫВОДЫ

Из результатов исследований углеводород-биомаркеров следует, что в морских осадках преобладает высшая наземная растительность, которая поступает в область линейной депрессии в результате стока ОВ с полуострова Ямал и привноса водами реки Обь. Вклад морского зоо- и фитопланктона в ОВ является незначительным. В соответствии с наличием небольшого количества $\Gamma_{32}-S(R)$ и значениям индекса NAR в исследуемом районе наблюдается привнос нефтяных углеводородов, при этом на фоновой станции 7441 привнос значительно меньше. Большее количество привнесенного аллохтонного ОВ в осадках станции 7444, вероятно, связано с присутствием газонасыщенного осадочного чехла в области линейной депрессии. Также на фоновой станции обнаружены углеводороды нефтяного антропоген-

ного происхождения в приповерхностных слоях 0–15 см по характеру изменения индексов CPI_{25-33} , TAR и NAR. Осадочное ОВ имеет низкую зрелость, что показывают значения отношений $Ts/(Ts+Tm)$ и $\Gamma_{31}-S/\Gamma_{31}-(S+R)$. Обратная картина наблюдается в привнесенном петрогенном ОВ: об этом говорят стерановые индексы зрелости $K_1^{зр}(C_{29})$ и $K_2^{зр}(C_{29})$, а также нахождение значений изопреноидных индексов в области зрелого и постзрелого ОВ на диаграмме Коннана – Кессоу.

Согласно изменению изопреноидного коэффициента K_i , скорость диагенетического преобразования осадочного ОВ на станции 7441 выше, чем на станции 7444. Но, вероятно, скорость преобразования осадочного ОВ на этих станциях может быть одинаковой за счет привноса петрогенного ОВ, искажающего результаты. На станции 7444 были отмечены области 100 и 500 см со значениями коэффициентов, выбивающимися из общей картины, что может быть связано с повышением микробиальной активности или наличием зон сульфат-редукции. Определена аномальная об-

ласть осадка около 300 см, в которой, по всей видимости, происходит повторное преобразование петрогенного ОВ.

Авторы благодарят руководителя экспедиции М.Д. Кравчишину, а также экипаж НИС “Академик Мстислав Келдыш” за помощь при проведении исследований. Особую благодарность авторы выражают рецензентам и научному редактору Д.А. Бушневу за подробные комментарии и плодотворную работу над статьей.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (РНФ) № 23-27-00296.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Баранов Б.В., Амбросимов А.К., Мороз Е.А., Мutowкин А.Д., Сухих Е.А., Дозорова К.А. (2023). Позднечетвертичные контуритовые дрифты на шельфе Карского моря. *ДАН. Науки о Земле*. **511**(2), 102–108.
- Галимов Э.М., Фрик М.Г. (1985). Изотопный метод диагностики нефтематеринских отложений. *Геохимия*. (10), 1474–1484.
- Галимов Э.М., Кодина Л.А., Степанец О.В., Коробейник Г.С. (2006). Биогеохимия Российской Арктики. Карское море. Результаты исследований по проекту SIRRO 1995–2003 гг. *Геохимия*. (11), 1139–1191.
- Galimov E.M., Kodina L.A., Stepanets O.V., Korobeinik G.S. (2006) Biogeo-chemistry of the Russian Arctic. Kara Sea: Research results under the SIRRO project, 1995–2003. *Geochem. Int.* **44**(11), 1053–1104. <https://doi.org/10.1134/S0016702906110012>
- Гринько А.А., Гончаров И.В., Шахова Н.Е., Густафссон О., Обласов Н.В., Романкевич Е.А., Зарубин А.Г., Кашапов Р.С., Гершелис Е.В., Дударев О.В., Мазуров А.К., Семилетов И.П., Черных Д.В. (2020) Характерные особенности молекулярного состава органического вещества осадков моря Лаптевых в районах аномального выброса метана. *Геология и геофизика*. **61**(4), 560–585.
- Петрова В.И., Батова Г.И., Куршева А.В., Литвиненко И.В. (2010) Геохимия органического вещества донных отложений центрально-арктических поднятий Северного Ледовитого океана. *Геология и геофизика*. **51**(1), 113–125.
- Семенюк А.И. (2022). Актуальные проблемы добычи углеводородов на арктическом континентальном шельфе. *Океанский менеджмент*. **2**(16), 27–30
- Aboul-Kassim T.A.T., Simoneit B.R.T. (1996). Lipid geochemistry of surficial sediments from the coastal environment of Egypt I. Aliphatic hydrocarbons – characterization and sources. *Mar. Chem.* **54**(1–2), 135–158. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00098-4](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00098-4)
- Bai Y., Sicre M.-A., Ren J., Klein V., Jin H., Chen J. (2024) Latitudinal distribution of biomarkers across the western Arctic Ocean and the Bering Sea: an approach to assess sympagic and pelagic algal production. *Biogeosciences*. **21**(3), 689–709. <https://doi.org/10.5194/bg-21-689-2024>
- Blumenberg M., Lutz R., Schlomer S., Krüger M., Scheeder G., Berglar K., Heyde I., Weniger P. (2016) Hydrocarbons from near-surface sediments of the Barents Sea north of Svalbard – Indication of subsurface hydrocarbon generation? *Mar. Pet. Geol.* **76**, 432–443. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2016.05.031>
- Boucsein B., Knies J., Stein R. (2002) Organic matter deposition along the Kara and Laptev Seas continental margin (eastern Arctic Ocean) during last deglaciation and Holocene: evidence from organic-geochemical and petrographical data. *Mar. Geol.* **183**(1–4), 67–87. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(01\)00249-3](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(01)00249-3)
- Bourbonniere R.A., Meyers P.A. (1996). Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. *Limnol. Oceanogr.* **41**(2), 352–359 <https://doi.org/10.4319/lo.1996.41.2.0352>
- Brune A., Frenzel P., Cypionka H. (2000). Life at the oxic–anoxic interface: microbial activities and adaptations. *FEMS Microbiol. Rev.* **24**(5), 691–710. [https://doi.org/10.1016/s0168-6445\(00\)00054-1](https://doi.org/10.1016/s0168-6445(00)00054-1)
- Dong L., Polyak L., Xiao X., Brachfeld S., Liu Y., Shi X., Fang X., Bai Y., Zhu A., Li C., Zhao S., Wu D., Wang C. (2022). A Eurasian Basin sedimentary record of glacial impact on the central Arctic Ocean during MIS1–4. *Global Planet. Change*. **219**, Art.: 103993. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2022.103993>
- Gao Y., Tan J., Xia J., Wang Y.-P., Wang S., Han Y., He J., Song Z. (2021). Characteristics of organic matter and biomarkers in core sediments from the offshore area of Leizhou Peninsula, South China Sea. *Front. Earth Sci.* **9**, Art.: 647062. <https://doi.org/10.3389/feart.2021.647062>
- Gebhardt A.C., Gaye-Haake B., Unger D., Lahajnar N., Ittekkot V. (2004) Recent particulate organic carbon and total suspended matter fluxes from the Ob and Yenisei Rivers into the Kara Sea (Siberia). *Mar. Geol.* **207**(1–4), 225–245. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2004.03.010>
- Glukhovets D.I., Goldin Y.A. (2020). Surface desalinated layer distribution in the Kara Sea determined by shipboard and satellite data. *Oceanologia*. **62**(3), 364–373. <https://doi.org/10.1016/j.oceano.2020.04.002>
- Goñi M.A., Yunker M.B., Macdonald R.W., Eglinton T.I. (2000) Distribution and sources of organic biomarkers in arctic sediments from the Mackenzie River and Beaufort Shelf. *Mar. Chem.* **71**(1–2), 23–51. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(00\)00037-2](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(00)00037-2)
- González-Vila F.J., Polvillo O., Boski T., Moura D., de Andrés, J.R. (2003). Biomarker patterns in a time-resolved holocene/terminal Pleistocene sedimentary sequence from the Guadiana river estuarine area (SW Portugal/ Spain border). *Org. Geochem.* **34**(12), 1601–1613. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2003.08.006>
- Hedges J.I., Keil R.G. (1995). Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Mar. Chem.* **49**(2–3), 81–115. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00008-F](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00008-F)
- Horner T., Stein R., Fahl K., Birgel D. (2016) Post-glacial variability of sea ice cover, river run-off and biological production in the western Laptev Sea (Arctic Ocean) – A high resolution biomarker study. *Quat. Sci. Rev.* **143**, 133–149. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2016.04.011>
- Jeng W.-L., Lin S., Kao S.-J. (2003) Distribution of terrigenous lipids in marine sediments off northeastern Taiwan. *Deep Sea Res., Part II*. **50**(6–7), 1179–1201. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(03\)00017-1](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(03)00017-1)
- Knoll A.H., Summons R.E., Waldbauer J.R., Zumberge J.E. (2007) The geological succession of primary producers in the oceans. In *Evolution of Primary Producers in the Sea* (Eds. Falkowski P.G., Knoll A.H.). Elsevier, 133–163. <https://doi.org/10.1016/B978-012370518-1/50009-6>

- Kolling H.M., Stein R., Fahl K., Sadatzki H., de Vernal A., Xiao X. (2020). Biomarker distributions in (sub)-Arctic surface sediments and their potential for sea ice reconstructions. *Geochem., Geophys., Geosyst.* **21**(10), Art.: e2019GC008629. <https://doi.org/10.1029/2019GC008629>
- Krajewska M., Lubecki L., Szymczak-Zyła M. (2023) Sources of sedimentary organic matter in Arctic fjords: Evidence from lipid molecular markers. *Cont. Shelf Res.* **264**, Art.: 105053. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2023.105053>
- Li Y., Pang L., Wang Z., Meng Q., Guan P., Xu X., Fang Y., Lu H., Ye J., Xie W. (2022). Geochemical characteristics and significance of organic matter in hydrate-bearing sediments from Shenhu area, South China Sea. *Molecules.* **27**(8), Art.: 2533. <https://doi.org/10.3390/molecules27082533>
- Macías-Zamora J.V. (1996) Distribution of hydrocarbons in recent marine sediments off the coast of Baja California. *Environ. Pollut. (Oxford, U.K.)*. **92**(1), 45–53. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(95\)00086-0](https://doi.org/10.1016/0269-7491(95)00086-0)
- Meredith W., Snape C.E., Carr A.D., Nytoft H.P., Love G.D. (2008) The occurrence of unusual hopenes in hydropyrolsates generated from severely biodegraded oil seep asphaltenes. *Org. Geochem.* **39**(8), 1243–1248. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2008>
- Meyers P.A. (2003). Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Org. Geochem.* **34**(2), 261–289. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00168-7](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00168-7)
- Meyers P.A., Ishiwatari R. (1993). Lacustrine organic geochemistry – an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Org. Geochem.* **20**(7), 867–900. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(93\)90100-P](https://doi.org/10.1016/0146-6380(93)90100-P)
- Mille G., Asia L., Guiliano M., Malleret L., Doumenq P. (2007) Hydrocarbons in coastal sediments from the Mediterranean Sea (Gulf of Fos area, France). *Mar. Pollut. Bull.* **54**(5), 566–575. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2006.12.009>
- Moldowan J.M., Sundararaman P., Schoell M. (1986) Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of SW-Germany. *Org. Geochem.* **10**(4–6), 915–926. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(86\)80029-8](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(86)80029-8)
- Morgunova I.P., Petrova V.I., Litvinenko I.V., Kursheva A.V., Batova G., 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**, Art.: 110587. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110587>
- Nabbefeld B., Grice K., Schimmelmann A., Summons R.E., Troitzsch U., Twitchett R.J. (2010) A comparison of thermal maturity parameters between freely extracted hydrocarbons (Bitumen I) and a second extract (Bitumen II) from within the kerogen matrix of Permian and Triassic sedimentary rocks. *Org. Geochem.* **41**(2), 78–87. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2009.08.004>
- Nemirovskaya I.A., Khramtsova A.V. (2022). Anthropogenic and natural hydrocarbons in water and sediments of the Kara Sea. *Mar. Pollut. Bull.* **185**, Art.: 114229. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.114229>
- Ogbesejana A.B., Liu B., Gao S., Akinyemi S.A., Bello O.M., Song Y. (2023). Applying biomarkers as paleoenvironmental indicators to reveal the organic matter enrichment of shale during deep energy exploration: a review. *RSC Adv.* **13**(36), 25635–25659. <https://doi.org/10.1039/d3ra04435a>
- Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. (2005). The biomarker guide II. Biomarkers and isotopes in petroleum systems and earth history, 2nd ed., Vol 2. Cambridge: Cambridge University Press, 701 p.
- Seifert W.K., Moldowan J.M. (1980). The effect of thermal stress on sourcerock quality as measured by hopane stereochemistry. *Phys. Chem. Earth.* **12**, 229–237. [https://doi.org/10.1016/0079-1946\(79\)90107-1](https://doi.org/10.1016/0079-1946(79)90107-1)
- Silliman J.E., Schelske C.L. (2003). Saturated hydrocarbons in the sediments of lake apopka, Florida. *Org. Geochem.* **34**(2), 253–260. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00169-9](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00169-9)
- Tesi T., Miserocchi S., Goñi M.A., Langone L., Boldrin A., Turchetto M. (2007). Organic matter origin and distribution in suspended particulate materials and surficial sediments from the western Adriatic Sea (Italy). *Estuarine, Coastal Shelf Sci.* **73**(3–4), 431–446. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2007.02.008>
- Venkatesan M.I., Kaplan I.R. (1982). Distribution and transport of hydrocarbons in surface sediments of the alaskan outer continental shelf. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **46**(11), 2135–2149. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90190-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90190-9)
- Wenger L.M., Davis C.L., Isaksen G.H. (2002). Multiple controls on petroleum biodegradation and impact on oil quality. *SPE Reserv. Eval. Eng.* **5**(5), 375–383. <https://doi.org/10.2118/80168-pa>
- Xiao X., Fahl K., Stein R. (2013). Biomarker distributions in surface sediments from the Kara and Laptev seas (Arctic Ocean): indicators for organic-carbon sources and sea-ice coverage. *Quat. Sci. Rev.* **79**, 40–52. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2012.11.028>
- Xu L., Wang J. (2022). Distribution characteristics of long-chain branched alkanes with quaternary carbon atoms in the carboniferous shales of the Wuwei Basin, China. *Front. Earth Sci.* **9**, Art.: 819732. <https://doi.org/10.3389/feart.2021.819732>
- Yunker M.B., Macdonald R.W., Velthkamp D.J., Cretney W.J. (1995) Terrestrial and marine biomarkers in a seasonally ice-covered Arctic estuary – integration of multivariate and biomarker approaches. *Mar. Chem.* **49**(1), 1–50. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(94\)00057-K](https://doi.org/10.1016/0304-4203(94)00057-K)
- Yunker M.B., Macdonald R.W., Snowdon L.R., Fowler B.R. (2011) Alkane and PAH biomarkers as tracers of terrigenous organic carbon in Arctic Ocean sediments. *Org. Geochem.* **42**(9), 1109–1146. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2011.06.007>
- Zaghden H., Tedetti M., Sayadi S., Serbaji M.M., Elleuch B., Saliot A. (2017). Origin and distribution of hydrocarbons and organic matter in the surficial sediments of the Sfax-Kerkennah channel (Tunisia, Southern Mediterranean Sea). *Mar. Pollut. Bull.* **117**(1–2), 414–428. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.02.007>
- Zegouagh Y., Derenne S., Largeau C., Saliot A. (1996) Organic matter sources and early diagenetic alterations in Arctic surface sediments (Lena River delta and Laptev Sea, Eastern Siberia)-I. Analysis of the carboxylic acids released via sequential treatments. *Org. Geochem.* **24**(8–9), 841–857. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(96\)00075-7](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(96)00075-7)

DISTRIBUTION OF HYDROCARBON BIOMARKERS WITH DEPTH IN MARINE SEDIMENTS IN THE AREA OF THE LINEAR DEPRESSION OF THE WEST KARA STAGE

© 2025 V. S. Sevastyanov, V. S. Fedulov*, V. Yu. Fedulova,
R. H. Dzhenloda, N. V. Dushenko, S. A. Voropaev

*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry,
Russian Academy of Sciences, Kosygin Str., 19, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: fedulov.vs@yandex.ru*

Received May 22, 2024; revised November 29, 2024; accepted December 5, 2024

Studies of molecular and hydrocarbon composition in marine sediments provide important information on sedimentary organic matter (OM). In this work, the distribution of hydrocarbons and molecular markers along the depth of the sedimentary cover in the region of the linear depression of the West Kara stage was studied. For this, two sediment columns were sampled during the 89th cruise of the R/V “Akademik Mstislav Keldysh”: at station 7444 and at background station 7441. The distribution of *n*-alkanes was measured by GC-MS analysis and the peculiarities of distribution of the sediment OM in marine sediments of biomarker indices with sediment depth were determined. It was shown that higher terrestrial vegetation was the dominant source to the sediment OM of marine sediments at stations 7444 and 7441. The OM had low maturity as shown by the values of the $Ts/(Ts+Tm)$ ratio. According to the values of $H_{31}-S/H_{31}-(S+R)$ and NAR indices, a small constant inflow of petrogenic hydrocarbons was observed in the study area, while at the background station 7441 the inflow was much less. Based on the distribution of CPI_{25-33} , TAR and NAR indices, the presence of hydrocarbons of anthropogenic origin in the near-surface layers of 0–15 cm sediment at the background station 7441 was assumed.

Keywords: Biooceanography, Earth Sciences, Earth and Environmental Sciences, Palaeoceanography, Sedimentology