

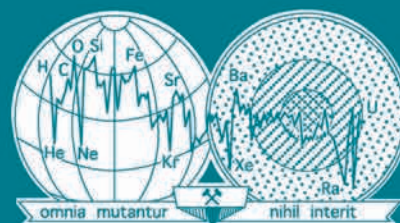
ISSN 0016-7525

Том 68, Номер 2

Февраль 2023



ГЕОХИМИЯ



www.sciencejournals.ru

Журнал публикует оригинальные работы по всем разделам геохимии, космохимии, термодинамики природных процессов, геохимии органического вещества, геохимии океана и экологии.



СОДЕРЖАНИЕ

Том 68, номер 2, 2023

Природа углеводородных флюидов месторождений севера Западной Сибири (геохимический аспект) <i>И. В. Гончаров, М. А. Веклич, Н. В. Обласов, В. В. Самойленко, С. В. Фадеева, Р. С. Кашапов, А. В. Жердева, Н. А. Смирнова</i>	115
Геохимия углеводородов — биомаркеров и изотопов углерода органического вещества доманиковых отложений Тимано-Печорского бассейна <i>Д. А. Бушнев, Н. С. Бурдельная, М. А. Большакова</i>	139
Границы применимости понятия зрелости в органической геохимии <i>М. Б. Смирнов, Н. П. Фадеева, Н. А. Ванюкова</i>	149
Особенности распределения CH_4 и CO_2 в осадках арктических морей <i>В. С. Севастьянов, В. Ю. Федулова, О. В. Кузнецова, С. Г. Наймушин, Н. В. Душенко, В. С. Федулов, А. П. Кривенко, А. И. Малова, Е. А. Ткаченко</i>	163
Углеводороды в воде и в донных осадках Норвежеско-Баренцевоморского бассейна <i>И. А. Немировская, А. В. Храмова</i>	173
Биогеохимия природных органических веществ в водах суши: распределение и изменчивость при потеплении климата <i>Т. И. Моисеенко, М. И. Дину</i>	187
Органические соединения и металлы в осадках отделяющихся водоемов Кандалакшского залива Белого моря <i>Д. Ф. Будько, И. А. Немировская</i>	197
Геохимическая значимость бициклических сесквитерпанов в гидротермальной нефти кальдеры вулкана Узон (Камчатка) <i>И. В. Коноплева, В. С. Севастьянов</i>	217

ПРИРОДА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФЛЮИДОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СЕВЕРА ЗАПАДНОЙ СИБИРИ (ГЕОХИМИЧЕСКИЙ АСПЕКТ)

© 2023 г. И. В. Гончаров^{a, b, *}, М. А. Веклич^a, Н. В. Обласов^a, В. В. Самойленко^a,
С. В. Фадеева^{a, b}, Р. С. Кашапов^{a, b}, А. В. Жердева^a, Н. А. Смирнова^b

^aАО «ТомскНИПИнефть», пр. Мира, 72, Томск, 634027 Россия

^bНациональный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, 634050 Россия

*e-mail: goncharoviv@tomsknpi.ru

Поступила в редакцию 02.04.2022 г.

После доработки 20.06.2022 г.

Принята к публикации 28.06.2022 г.

В работе приведены результаты выполненных авторами комплексных геохимических исследований образцов жидких и газообразных флюидов, а также керн и шлама. Комплекс исследований включал в себя проведение хроматографических и масс-спектрометрических определений молекулярного и изотопного состава углерода нефтей, газов, конденсатов и экстрактов из пород. Анализ полученных результатов и обобщение их с опубликованными материалами позволили сделать выводы относительно источника углеводородов и механизма формирования их залежей. Сведения о молекулярном и изотопном составе флюидов и распределении их залежей в пределах осадочного чехла показывает, что большинство из них полихронны и полигенны. Особенности молекулярного и изотопного состава позволяют оценить вклад различных источников в образование залежей. Формирование состава их жидкой составляющей произошло в результате генерации углеводородов органическим веществом юрских отложений. Породы нижней и средней юры с неморским органическим веществом также внесли значительный вклад в формирование газовой составляющей залежей севера Западной Сибири. Меловые отложения генерировали только «сухой» газ. Вероятно, именно они стали основным источником газа при образовании залежей, которые имеют изотопно-легкий состав углерода метана. Использование результатов по изотопному составу углерода в совокупности с молекулярными параметрами позволяет уточнить условия формирования той или иной залежи и уточнить пути и расстояние миграции к местам аккумуляции.

Ключевые слова: нефть, газ, нефтематеринская порода, молекулярный состав, изотопный состав, Западная Сибирь, баженковский горизонт, микробиальный газ, термогенный газ

DOI: 10.31857/S0016752523020048, **EDN:** CKZWEB

ВВЕДЕНИЕ

Север Западной Сибири по своим запасам углеводородов является уникальным природным объектом. Несмотря на то, что ему посвящены тысячи публикаций, механизм образования их залежей до конца не ясен. Мнений и гипотез много, однако истина одна, и мы настолько приближаемся к ней, насколько полно владеем информацией. При этом информация должна быть комплексной, ибо выводы, сделанные на основе результатов даже самых детальных исследований, могут быть ошибочными. Поэтому необходима не только геологическая информация — она должна быть из разных областей знаний: геология, химия, физика, термодинамика, биология и т.д. Она должна отражать течение природных процессов образования залежей углеводородов на разных уровнях: ядерном (изотопия), атомном (содержание и соотношение элементов), молекулярном

(состав и количество соединений, образующих флюид), планетарном (изменение климата, тектоника). В своей совокупности полученная информация должна рисовать непротиворечивую картину образования месторождений углеводородов, т.е. давать ответы на вопросы: из чего, где, когда, почему, как, сколько и какого состава углеводороды оказались в той или иной ловушке. Ответы на эти вопросы важны не только для понимания их генезиса — зная их, можно существенно снизить риски при выполнении работ по разведке новых залежей и месторождений, а также оптимизировать затраты при добыче и разработке.

В конце прошлого и начале нынешнего века было опубликовано много исследований, посвященных различным вопросам геохимии севера Западной Сибири. В ряде из них было выполнено моделирование генерации углеводородов различными нефтегазоматеринскими породами (Аста-



Рис. 1. Карта расположения изучаемой территории.

хов, 2015; Немченко-Ровенская и др., 2011; Конторович и др., 2013а; Ступакова и др., 2014). Были оценены масштабы генерации как в целом различных комплексов: нижнесреднеюрский, верхнеюрский, нижне- и верхнемеловые отложения, так и отдельных свит. К этим результатам следует относиться достаточно осторожно. В программном обеспечении заложено много допущений и предположений и, к сожалению, отсутствует инструмент для верификации полученных результатов. Для подтверждения корректности полученных результатов моделирования необходимо иметь на молекулярном и изотопном уровнях доказательства генетического родства флюидов, аккумулярованных в ловушках, и нефтегазоматеринских пород, термическая эволюция органического вещества которых привела к образованию этих залежей (Goncharov et al., 2021).

В последние десятилетия произошел огромный прогресс в геохимических исследованиях, который обусловлен, с одной стороны, технологиями отбора проб (MDT, изотубы, дегазация шлама), а с другой, совершенствованием аналитической техники (GC–MS, GC–MS (Q TOF), пиролиз IRMS), что существенно расширяет возможности геохимии в плане детализации информации и снимает ряд неопределенностей при ее интерпретации. У авторов в Томске в лабораториях АО “ТомскНИПИнефть” и НИ ТПУ была возможность в полной мере воспользоваться этим методами и по результатам исследований проб и образцов (керн, шлам, нефть, конденсат, газ) с десятков месторождений и площадей, получить уникальную информацию об их составе, проливающую свет на их генезис. В настоящей работе

приведены некоторые результаты этих исследований. Природа газо- и нефтеносности севера, имея ряд отличительных особенностей, не отделима в целом от Западной Сибири (Широтное Приобье, юг и юго-восток). В данной работе под “севером” понимается огромная территория, расположенная севернее Сибирских увалов: Надым-Пурская и Пур-Тазовская нефтегазоносные области, западная часть Енисей-Хатангского региона, Ямал, Гыдан, Таймыр и Карское море (рис. 1).

СУЩЕСТВУЮЩИЕ ГИПОТЕЗЫ

Во второй половине прошлого века после открытия гигантских залежей севера в 1967 г. появились две публикации коллективов авторов СНИИГГиМС и ВНИГРИ (Гурари и др., 1967; Условия формирования, 1967). На основе имеющейся на то время информации был сделан вывод, что формирование залежей происходило за счет вертикальной миграции из юрских отложений. Примечательно, что несмотря на некоторые расхождения в деталях этих работ, авторы не рассматривали в качестве генерирующих меловые отложения. В том же году вышла работа коллектива авторов из ЗапСИБНИГНИ (Боярских и др., 1967), в которой авторы выделили в разрезе шесть нефтегазоносных комплексов: нижнесреднеюрский, верхнеюрский, валанжинский, готерив-барремский, апт-сеноманский и верхнемеловой. Предполагалось, что генерация и формирование залежей происходило за счет латеральной миграции в пределах каждого комплекса.

В следующем году вышла серия работ (Багринцева и др., 1968; Великовский и др., 1968; Нем-

ченко, Ровенская, 1968), обосновывающих участие в процессах газо- и нефтегенерации неморского органического вещества, в том числе, средне- и верхнемеловых отложений. В своей совокупности в этих работах были высказаны все имеющиеся на сегодня представления о природе залежей нефти и газа в регионе. Стоит отметить, что во всех работах была одна и та же информация о геологическом строении региона и скудные сведения о составе и свойствах, полученных жидких и газообразных флюидов, с использованием которых на основе общегеологических представлений были сформулированы выводы.

Следующий важный шаг бы сделан в 1970–80 гг. с появлением информации по изотопному составу углерода газов различных месторождений (Ермаков и др., 1970; Васильев и др., 1970; Нестеров и др., 1981). Оказалось, что $\delta^{13}\text{C}$ суммы газовых углеводородов изменяется от -34.3 до -64.7‰ . При этом газы сеноманских отложений в целом оказались существенно изотопно легче газов юры и валанжина, что являлось прямым подтверждением участия в их образовании нескольких источников. В частности, утверждалось (Васильев и др., 1970), что “главным источником газа газовых месторождений севера Западной Сибири была угольная органика покурской серии ранних стадий метаморфизма”. В 1981г было показано, что несмотря на одинаковый “сухой” состав газа сеноманских залежей, изотопный состав метана в них изменяется очень широко (16‰), а в пределах сеноманской залежи Уренгойского месторождения на 10‰ (Нестеров и др., 1981).

ГЕОЛОГИЯ, СТРАТИГРАФИЯ

Отличительной чертой геологического разреза севера Западной Сибири от южных областей является значительное увеличение мощности юрско-мелового комплекса. Рассматриваемая территория характеризуется очень широким гипсометрическим и стратиграфическим интервалом нефтегазоносности. Залежи расположены на глубинах от 750 до более 4500 м с возрастом от нижне-среднеюрских до сеноман-туронских отложений, включительно. Мощность мезозойских отложений широко варьирует — она увеличивается в местах тектонического опускания и существенно падает на структурах. Геологический разрез представляет собой чередование пород разного литологического состава, что обусловлено тектоническими процессами, приводящими к колебанию глубины бассейна осадконакопления. В период трансгрессивных этапов (рис. 2) в морских условиях шло накопление глинистых отложений, а в периоды регрессии в условиях прибрежно-морских фаций шло накопление пород, обогащенных песчаными разностями (Shemin et al., 2019).

В разрезе выделяется несколько нефтегазоносных комплексов: нижне-среднеюрский, верхнеюрский, неокомский, баррем-аптский и альб-сеноманский. Нижне-среднеюрский комплекс (Shemin et al., 2019) представлен породами преимущественно, аллювиально-дельтового, озерного и прибрежно-морского генезиса. Их толщина в разрезе достигает 2 и более км.

Нижняя юра представлена зимним, левинским, шараповским, китербютским и надояхским горизонтами. В разрезе средней юры выделяются малышевский, леонтьевский и вымский горизонты. В состав верхнеюрских отложений входят васюганский, георгиевский и баженовский горизонты (рис. 2). В разных частях рассматриваемой территории баженовский горизонт входит в состав нескольких свит: баженовская, гольчихинская и яновстанская свиты (Рыжкова и др., 2018). Они приурочены к максимальной трансгрессии бассейна осадконакопления, имевшей место в поздней юре и нижнем мелу ($J_3\text{tt} - K_1b$). Все они имеют ряд общих черт в условиях осадконакопления, которые определяют тип органического вещества и, соответственно, состав и свойства генерируемых им флюидов. Непосредственно под баженовским горизонтом залегает пласт $Ю_1$. Ниже него в отложениях средней и нижней юры расположены пласты $Ю_2$, $Ю_3$, $Ю_4$ и т.д.

На породах баженовского горизонта залегают отложения берриас-аптского комплекса, нижняя часть которого представлена подачимовскими глинами и ачимовскими песчаниками. Их формирование протекало в условиях затухающей верхнеюрской трансгрессии. Разрез представлен в основном аргиллитами и песчаниками и в значительно меньшей степени углистыми породами. Здесь в пластах БТ, БУ, БЯ, Ач, Нх сосредоточены основные запасы жидких углеводородов. Выше по разрезу в породах апт-альб-сеноманских отложений (танопчинская, яковлевская свиты) увеличивается доля пород, формирование которых проходило в условиях прибрежно-морских фаций. Они представлены переслаиванием алевролитов, песчаников и углей. К этим отложениям приурочены основные газовые залежи месторождений — гигантов севера Западной Сибири.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В настоящее время коллекция изученных нами нефтей, конденсатов и газов месторождений севера Западной Сибири является одной из самых представительных (рис. 1). В данной статье использованы результаты исследования 97 проб нефтей и конденсатов, 320 проб попутных нефтяных и свободных газов газовых шапок и газовых залежей с 32 месторождений, часть результатов исследований не представлена в таблицах, но приведена на рисунках. Помимо газовых проб,

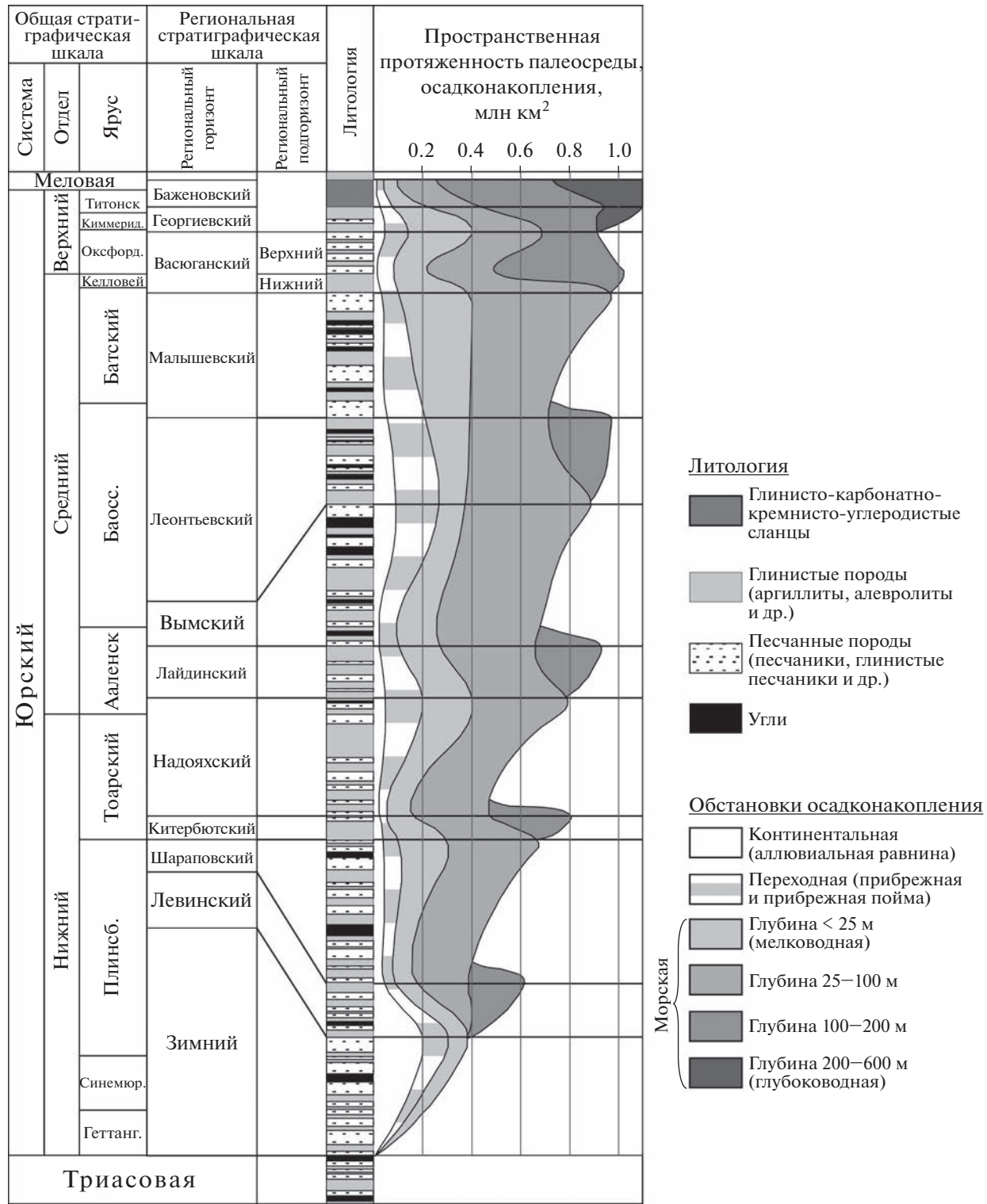


Рис. 2. Литостратиграфия и условия накопления юрских осадков на севере Западно-Сибирского бассейна (Shemin et al., 2019 с изменениями).

полученных при испытании скважин и в процессе добычи, изучались пробы газа дегазации бурового раствора, которые отбирались в процессе бурения скважин, а также газ, который выделился

из керна нефтематеринских пород при транспортировке керна в герметичных тубах.

Нефти, конденсаты и экстракты из пород разделялись на фракции. Из проб осаждались ас-

фальтены с помощью петролейного эфира. Деасфальтенизаты методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле делились на фракции насыщенных углеводородов, ароматических углеводородов и смол, которые, соответственно, элюировались растворителями: петролейный эфир, петролейный эфир/толуол (6 : 1 по объему) и толуол/этанол (1 : 1 по объему).

Для нефтей, конденсатов, экстрактов из пород и выделенных из них фракций проводилось определение изотопного состава углерода ($\delta^{13}\text{C}$) на изотопном масс-спектрометре DELTA V ADVANTAGE Thermo Fisher Scientific соединенным с элементным анализатором Flash 2000.

Для газов изотопный состав углерода компонентов $\text{C}_1\text{--C}_5$ измерялся на том же изотопном масс-спектрометре, но с другой системой пробоподготовки – газовый хроматограф Trace GC Ultra в комплекте с приставкой GC Isolink. Разделение компонентов осуществлялось на капиллярной колонке PoraPlot Q ($52.5\text{ м} \times 0.32\text{ мм} \times 10\text{ мкм}$) в режиме программирования температур. Изотопные отношения в статье приведены в промилле (‰) относительно общепринятого VPDB стандарта.

Сходимость $\delta^{13}\text{C}$ между параллельными измерениями с использованием элементного анализатора Flash 2000 в качестве системы пробоподготовки в среднем не выходит за пределы $\pm 0.15\text{‰}$, а для Trace GC Ultra + GC Isolink не более $\pm 0.25\text{‰}$.

Молекулярный состав нефтей, конденсатов и экстрактов из пород изучался методом хромато-масс-спектрометрии GC–MS с использованием газового хроматографа Hewlett Packard 6890, оснащенного 5973 масс-селективным детектором. Хроматография выполнялась на колонке HP-1-MS ($30\text{ м} \times 0.25\text{ мм}$) в режиме линейного программирования температуры (3 мин при 45°C , нагрев со скоростью $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 310°C и термостатирование в течение 20 мин).

Упомянутые в статье образцы нефтематеринских пород изучались пиролитическим методом на приборе Rock-Eval 6 Turbo (Behar et al., 2001). Оценивался их остаточный генерационный потенциал (S_2 , мг УВ/г породы и HI, мг УВ/г $\text{C}_{\text{орг}}$), содержание органического углерода ($\text{C}_{\text{орг}}$, мас. %) и определялась температура максимального выхода пика S_2 (параметр T_{max} , $^\circ\text{C}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нефтегазоматеринские породы

Нефтегазоматеринские свойства пород и их катагенез в пределах региона широко изменяются, но при этом сохраняется ряд общих закономерностей (Лопатин, Емец, 1999а; Ларичев и др., 2003; Филиппов и др., 2006; Родченко, 2016; Афанасенков и др., 2018, 2019; Фурсенко и др., 2021).

Породы нижней юры наименее обогащены органическим веществом, и оно наиболее термически преобразовано. На большей части территории оно уже находится за пределами фазы генерации нефти и способно генерировать лишь незначительное количество “сухого” газа (Фомин, 2011; Богоявленский, Полякова, 2012). Катагенез по шкале отражательной способности витринита (R_o) соответствует значениям, превышающим 1.5–2% (Фомин, 2011), поэтому значения остаточного генерационного потенциала органического вещества (HI) менее 100 мг УВ/г $\text{C}_{\text{орг}}$, а в самых нижних горизонтах менее 10 мг УВ/г $\text{C}_{\text{орг}}$ (Лопатин, Емец, 1999б).

Породы средней юры содержат значительно больше органического вещества, но в нем велика доля углей и углистых аргиллитов. В тоже время встречаются прослои аргиллитов, содержащие органическое вещество смешанного генезиса. Основная часть этих пород находится в конце главной фазы нефтеобразования – начале главной фазы газообразования. Несмотря на то, что они в значительной мере реализовали свой генерационный потенциал, значения остаточного HI достигают 300 мг УВ/г $\text{C}_{\text{орг}}$. Следует помнить, что в составе генерируемых углеводородов органического вещества такого типа преобладает газовая составляющая. Наилучшими генерационными характеристиками на изучаемой территории, как и в целом Западной Сибири, обладают породы баженовского горизонта. Содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ в них обычно 2–6%, а в некоторых районах достигает 10% и более (Конторович и др., 2018; Лопатин, Емец, 1999а). Значения начального HI достигают 500 мг УВ/г $\text{C}_{\text{орг}}$ и более в районе Ванкорского месторождения (Гончаров и др., 2009а). На подавляющей части территории органическое вещество находится в фазе активной генерации нефти и лишь на периферии в наиболее приподнятых частях бассейна оно сохранило свой начальный потенциал. Предполагается, что в наиболее погруженных частях оно вступило в главную фазу газообразования (Фомин, 2011).

Содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ в породах нижнего мела (ахская, таноппчинская свиты) находится на уровне 1–2%, а в углистых аргиллитах достигает 15%. Генерационный потенциал органического вещества аргиллитов, как правило, не высокий ($\text{HI} = 70\text{--}250$ мг УВ/г $\text{C}_{\text{орг}}$), а в углистых аргиллитах и углях он достигает значений 350–450 мг УВ/г $\text{C}_{\text{орг}}$.

Многочисленными исследованиями было показано, что на подавляющей части территории органическое вещество меловых отложений не вступило в активную фазу генерации жидких и газообразных углеводородов. Только в наиболее погруженных частях оно достигло необходимой зрелости, достаточной для начала генерации жидких углеводородов. Нами были выполнены де-

тальные геохимические исследования керн, шлама и экстрактов из пород параметрической скважины Гыданская-130, вскрывшей весь мезозойский комплекс (рис. 3). Рассчитанные значения отражательной способности витринита (R_c) в породах нижнего мела находятся на уровне 0.55–0.60%, $T_{\max}$ по результатам Rock-Eval пиролиза равен 430–435°C. В то же время, в нижней юре (зимний и левинский горизонты) $T_{\max}$ превышает 500°C, а R_c более 1.8%. На этом же рис. 3 видно, что апт–альбские и средне- и верхнеюрские отложения содержат значительные количества $C_{\text{орг}}$, а текущий генерационный потенциал органического вещества составляет больше 400 мг УВ/г $C_{\text{орг}}$. Комплекс молекулярных и пиролитических параметров катагенеза указывает на то, что органическое вещество юрских отложений находится в фазе активной генерации углеводородов. Содержание органического вещества в отложениях мела и ниже-среднеюрского комплекса, представленного углями и углистыми сланцами, значительно выше, чем в породах баженовского горизонта. При этом суммарная мощность высоко обогащенных органическим веществом углистых пород также существенно выше. В подошве шараповского горизонта значения $T_{\max}$ достигают 500°C, а HI меньше 80 мг УВ/г $C_{\text{орг}}$. Такое органическое вещество способно генерировать только “сухой” газ.

Нефти и конденсаты (жидкая составляющая флюидов)

Состав пластового флюида зависит от множества факторов: генетика органического вещества, катагенез, миграция, биodeградация, ретро процессы и др. В табл. 1 приведен перечень месторождений, с которых были проанализированы жидкие пробы. Он включает в себя залежи в коллекторах от нижней юры до верхнего мела. Их состав и свойства широко изменяется, что неоднократно отмечалось в литературе (Стасова и др., 1981; Фурсенко и др., 2021). Достаточно сказать, что их плотность находится в диапазоне от 0.750 до 0.960 г/см³. В таблице в качестве основных молекулярных параметров нефти приведено отношение изопреноидных углеводородов пристана и фитана (P/F) и соотношение суммы их содержания с n -алканами C_{17} и C_{18} (изопреноидный коэффициент: $K_i = (P + F)/(n-C_{17} + n-C_{18})$). Отношение P/F является общепризнанным и легко определяемым фациально-генетическим параметром нефти и конденсата. Принципиально важно, что эта генетическая метка, унаследованная нефтью от органического вещества нефтегазоматеринской породы, не изменяется в ходе катагенеза и миграции, но может изменяться при биodeградации и фазовых переходах. Для того, чтобы учесть фазовые переходы достаточно сле-

датель поправку (Гончаров, Лебедева, 1985), которая учитывает конденсатное распределение изучаемой пробы (в случае если это конденсат). Параметр P/F отражает окислительно-восстановительные условия захоронения исходного органического вещества в бассейне осадконакопления. В период максимальной волжско-валанжинской трансгрессии в центральной части Западной Сибири в условиях сероводородного заражения придонных вод в резко восстановительной обстановке формировались осадки баженовского горизонта, давшие начало всем месторождениям-гигантам Широкого Приобья. Величина P/F для этих нефтей изменяется в диапазоне 0.6–1.2. По мере удаления от центра к периферии бассейна уменьшалась глубина бассейна и увеличивалась вероятность окисления биомассы в процессе осадконакопления, что нашло отражение в повышенных значениях отношения P/F в экстрактах из пород баженовского горизонта (Гончаров, 1987) (баженовская, гольчихинская, яновстанская свиты) и генерированных ими нефтях. На территории Ямальского, Гыдананского, Таймырского полуостровов и остальной территории ЯНАО значение P/F в нефтях и экстрактах из нефтематеринских пород баженовского горизонта изменяется в широком диапазоне от 1.3 до 2.1. Нефти, генерированные этими породами были отнесены нами к баженовскому типу по аналогии с юго-востоком Западной Сибири (Гончаров и др., 2003, 2012). Из табл. 1 следует, что основная часть таких нефтей сконцентрирована в меловых ловушках и значительно меньше их находится в ниже залегающих коллекторах верхней юры (пласт Ю₁ Харампурское, Восточно-Уренгойское).

Антиподом нефтей баженовского типа являются нефти, генерированные органическим веществом добаженовских отложений нижней и средней юры, названные нами тогурским типом (Гончаров и др., 2003, 2012). Они были генерированы органическим веществом, сформировавшимся в основном из неморских биопродукторов, захоронявшихся в достаточно окислительных условиях озерно-болотных и прибрежно-морских фаций. Как следствие этого, экстракты из этих пород и генетически связанные с ними нефти, имеют самые высокие значения P/F (3–5 и более), что позволяет их легко и надежно отличать от баженовских нефтей. Залежи нефтей тогурского типа практически отсутствуют в районе Широкого Приобья. Значительная часть их сосредоточена на юго-востоке Западной Сибири. Там они образуют залежи главным образом в коллекторах средней и верхней юры, а при наличии благоприятных условий и в меловых породах (Фестивальное, Южно-Мыльдзинское месторождения) (Гончаров и др., 2012). Участие флюидов этого генетического типа в формировании нефтегазоносности севера Западной Сибири неоднократно отмеча-

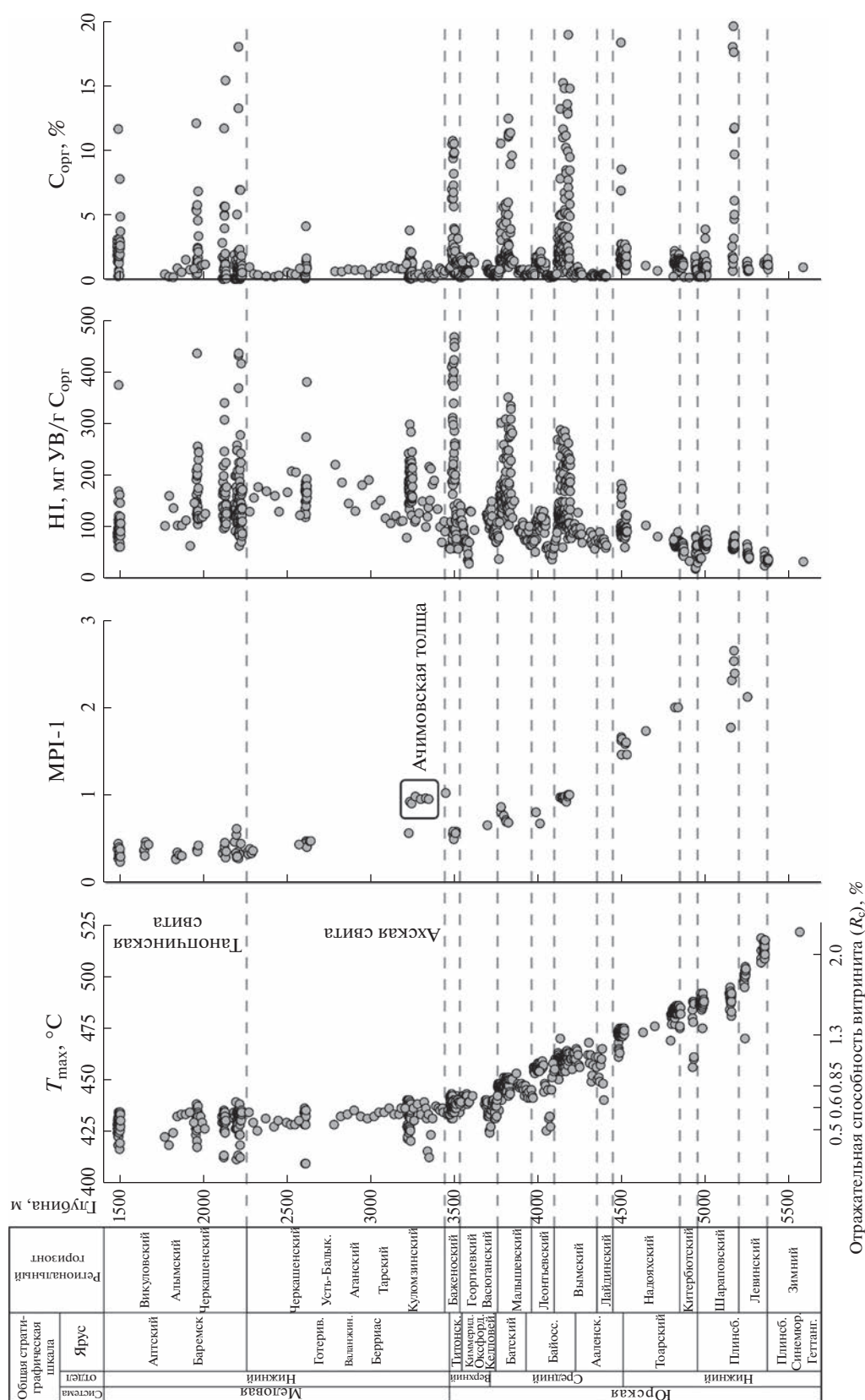


Рис. 3. Изменение некоторых геохимических параметров по разрезу скважины. Гыданская-130 (на диаграмме C_{org} приведены образцы со значениями менее 20%; Метилфенантроновый индекс-1 или MPI-1 = $1.5 \times (2-MP + 3-MP) / ((P \times 0.69) + (1-MP + 9-MP))$, где MP — изомеры метилфенантрена, P — фенантрен; Rc — величина отражательной способности витринита, рассчитанная по формуле $Rc = 0.018 \times T_{max} - 7.16$ (Jarvie et al., 2001).

Таблица 1. Нефти и конденсаты: значения молекулярных параметров, рассчитанных по результатам хромато-масс-спектрометрического анализа, изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}$) нефти и выделенных из нее фракций (НасУВ – насыщенные углеводороды, АруВ – ароматические углеводороды, См – смолы, Асф – асфальтены)

№ п/п	Месторождение, площадь	Возраст коллектора	Пласт	П/Ф	Ki	$\delta^{13}\text{C}$ Нефти, ‰	$\delta^{13}\text{C}$ НасУВ, ‰	$\delta^{13}\text{C}$ АруВ, ‰	$\delta^{13}\text{C}$ См, ‰	$\delta^{13}\text{C}$ Асф, ‰
1	Байкаловское	Нижний мел	Бк ₀	3.40	1.31	–30.4	—	—	—	—
2	Байкаловское	Нижний мел	Бк ₃	3.17	10.1	–30.5	—	—	—	—
3	Байкаловское	Нижний мел	Нск-VI	1.56–2.13	0.61– 10.7	–31.6	–32.0	–30.5	–30.6	–30.1
4	Байкаловское	Нижний мел	Нск-VIII ?	1.53	0.73	—	—	—	—	—
5	Байкаловское	Нижний мел	Нск-IX	1.99	0.61	–31.2	—	—	—	—
6	Байкаловское	Нижний мел	Нск-XIII	1.45	0.57	–31.3	–32.3	–31.1	–30.8	–31.1
7	Байкаловское	Нижний мел	Нск-XIV	1.51	0.58	–32.3	–32.3	–31.2	–31.0	–31.0
8	Байкаловское	Нижний мел	Нск-XV	1.47	0.57	–32.5	–32.5	–31.5	–31.2	–32.5
9	Береговое	Апт	ПК ₁₉	2.10–5.42	0.38– 3.92	–28.3 to –27.1	—	—	—	—
10	Береговое	Нижний мел	А ₇₋₈	2.60	0.41	–28.4	—	—	—	—
11	Береговое	Нижний мел	Ач ₁	1.59	0.64	–32.3	–33.0	–32.0	–31.3	–30.6
12	Береговое	Нижний мел	БТ ₅₋₄	2.82	0.37	–28.3	—	—	—	—
13	Береговое	Нижний мел	Бт ₁₀	1.66	0.56	–31.3	—	—	—	—
14	Береговое	Верхняя юра	Ю ₁ ⁴ , Ю ₁ ³	3.53	0.33	–27.2	—	—	—	—
15	Береговое	Средняя юра	Ю ₂	3.25	0.31	–26.6	–27.7	–25.1	–25.9	—
16	Бованенковское	Апт	ТП ₁₄	2.15–2.78	10.9–3.57	–29.8 to –29.0	—	—	—	—
17	Бованенковское	Баррем	ТП ₁₅₋₁₆	1.86	0.89	–29.2	—	—	—	—
18	Бованенковское	Баррем	ТП ₁₇ ¹	1.69	0.46	–30.3	—	—	—	—
19	Бованенковское	Готерив	БЯ ₁	1.60	0.38	–29.9	—	—	—	—
20	Бованенковское	Готерив	БЯ ₂	1.55	0.30	29.4	—	—	—	—
21	Бованенковское	Готерив	БЯ ₄	1.56–1.77	0.30–0.26	–29.0 to –28.4	—	—	—	—
22	Ванкорское	Апт-альб	Як ₃₋₇	1.30–2.13	0.85–3.70	–30.53	–30.9	–29.4	–29.8	–30.1
23	Ванкорское	Валанжин-готерив	Сд ₉	1.94	7.32	—	—	—	—	—
24	Ванкорское	Берриас-валанжин	Нх ₁	1.93–2.01	0.57– 1.42	—	—	—	—	—
25	Ванкорское	Берриас-валанжин	Нх ₃₋₄	1.61–1.94	0.56–0.77 (15.1)	–31.7	–32.0	–30.8	–30.9	–30.7
26	Ванкорское	Берриас-валанжин	Нх ₄	1.96–2.10	2.14–12.2	–31.6	–31.8	–30.9	–30.9	–30.7
27	Верхнекубинский ЛУ	Нижний мел	Сд ₆	1.44	1.20	–28.9	–29.7	–27.6	—	—
28	Верхнекубинский ЛУ	Нижний мел	Сд ₇₋₈	1.37	0.69	–28.7	–29.5	–27.7	—	—
29	Верхнекубинский ЛУ	Нижний мел	Сд ₈	2.61	0.70	–28.3	–29.1	–26.9	—	—
30	Верхнекубинский ЛУ	Нижний мел	Сд ₉	2.06	0.52	–28.5	–29.4	–26.7	—	—
31	Верхнекубинский ЛУ	Нижний мел	Сд ₁₁	1.76	0.79	–28.5	–29.5	–27.6	—	—
32	Верхнекубинский ЛУ	Нижний мел	Сд ₁₃	2.49	1.13	–28.5	–28.7	–27.0	—	—
33	Восточно-Мессояхское	Сеноман	ПК ₁₋₃	1.85	3.53	–29.2	–29.7	–28.7	–30.2	–29.7
34	Восточно-Мессояхское	Апт	Мх ₈₋₉	1.85	2.80	–30.9	–31.2	–30.1	–30.2	–29.9
35	Восточно-Мессояхское	Готерив	БУ ₈	1.81	0.93	–31.0	–31.4	–30.4	–30.6	–29.9
36	Восточно-Мессояхское	Валанжин	БУ ₁₃ ¹	1.80	0.59	–31.2	–31.4	–30.4	–30.7	–30.1

Таблица 1. Продолжение

№ п/п	Месторождение, площадь	Возраст коллектора	Пласт	П/Ф	Ki	$\delta^{13}\text{C}$ Нефти, ‰	$\delta^{13}\text{C}$ НасУВ, ‰	$\delta^{13}\text{C}$, АрУВ, ‰	$\delta^{13}\text{C}$ См, ‰	$\delta^{13}\text{C}$ Асф, ‰
37	Восточно-Урен- гойский ЛУ	Нижний мел	Ач ₅ ²⁻³	3.26	0.36	-25.8	-28.2	-26.2	-28.2	—
38	Восточно-Урен- гойский ЛУ	Нижний мел	Ач ₆	2.58	0.35	-26.3	-26.7	-24.8	-27.0	—
39	Восточно-Урен- гойский ЛУ	Верх. юра	ЮК ₀	1.73	0.67	-30.3	—	—	—	—
40	Восточно-Урен- гойский ЛУ	Средняя юра	ЮГ ₂	1.92	0.44	-30.0	—	—	—	—
41	Восточно-Урен- гойский ЛУ	Средняя юра	ЮГ ₃	3.39	0.24	-26.3	-26.7	-24.8	-27.0	—
42	Вынгайхинское	Нижний мел	БП ₁₇	1.50	0.66	-31.6	—	—	—	—
43	Горчинский ЛУ	Средняя юра	Ю ₂	4.05	0.33	-26.0	—	—	—	—
44	Гыданское	Нижний мел	Ач	2.28	0.61	-29.4	-30.4	-29.2	-29.7	-30.9
45	Западно-Иркин- ский ЛУ	Берриас-валан- жин	Нх ₄₋₅	1.71	0.48	-31.8	—	—	—	—
46	Западно-Лодоч- ное	Средняя юра	Малышев. свита	4.37	0.32	-28.4	—	—	—	—
47	Ичемминская	Нижний мел	СД ₂	2.54	0.36	-29.6	—	—	—	—
48	Ичемминская	Берриас-валан- жин	Нх ₃₋₄	2.60	0.44	-30.6	—	—	—	—
49	Ичемминская	Средняя юра	малышев. свита	3.39	0.34	-27.1	—	—	—	—
50	Кынское	Верхняя юра	Ю ₁ ⁴	3.35	0.31	-27.0	—	—	—	—
51	Лодочное	Апт-альб	Як ₅	1.46	3.62	-30.2	—	—	—	—
52	Лодочное	Берриас-валан- жин	Нх ₁	1.78	0.79	-31.3	—	—	—	—
53	Лодочное	Берриас-валан- жин	Нх ₃	1.85—1.96	0.51— 2.36	—	—	—	—	—
54	Мангазейское	Верхняя юра	Ю ₁ ² + Ю ₁ ³	3.23	0.33	-27.9	-28.3	-25.9	-28.3	-28.3
55	Ново-Уренгой- ский ЛУ	Нижний мел	Ач ₃₋₄	3.21—3.64	0.26—0.35	-27.6 to -25.3	—	—	—	—
56	Ново-Часель- ский ЛУ	Верхняя юра	Ю ₁ ²	4.58	0.24	-26.4	—	—	—	—
57	Пайяхское	Берриас-валан- жин	Нх ₄ ¹⁻³	1.77	0.71	-32.4	-32.5	-31.3	-31.1	-31.6
58	Пеляткинское	Валанжин-готте- рив	Сд ₈	3.56	0.72	-30.2	—	—	—	—
59	Рагозинская (западный купол)	Нижняя юра	—	3.00	0.21	-29.7	-28.8	-27.6	-28.7	—
60	Русское	Альб	ПК ₃	—	—	-30.1	-30.2	-29.4	-29.7	-29.4
61	Русское	Альб	ПК ₄ + ПК ₅	—	—	-30.0	-30.5	-29.5	-30.2	-29.4
62	Русское	Альб	ПК ₆	2.63	0.43	-30.0	-30.4	-29.3	-29.9	—
63	Русское	Баррем	Мх ₈	—	—	-30.5	-31.3	-30.5	-30.3	-29.9
64	Русское	Нижний мел	Бт ₂ ¹	2.05	0.49	-30.8	-31.1	-30.1	-30.1	-29.5
65	Русское	Нижний мел	Бт ₄	2.14	0.87	-30.9	-31.4	-30.7	-30.3	-30.1
66	Русское	Средняя юра	Ю ₂	3.79	0.26	-26.5	-28.0	-25.2	-27.3	—
67	Русско-Речен- ское	Валанжин	БТ ₁₄	1.98	0.55	-31.4	-31.7	-30.9	-30.3	—
68	Русско-Речен- ское	Средняя юра	Ю ₁ ³ + Ю ₃ ² + + Ю ₄	4.58	0.34	-27.2	-28.7	-26.3	-27.1	—
69	Салмановское	Апт	ТП ₁	6.64	4.35	-28.6	—	—	—	—
70	Салмановское	Апт	ТП ₁₂	6.09	1.64	—	—	—	—	—

Таблица 1. Окончание

№ п/п	Месторождение, площадь	Возраст коллектора	Пласт	П/Ф	Ki	$\delta^{13}\text{C}$ Нефти, ‰	$\delta^{13}\text{C}$ НасУВ, ‰	$\delta^{13}\text{C}$, АрУВ, ‰	$\delta^{13}\text{C}$ См, ‰	$\delta^{13}\text{C}$ Асф, ‰
71	Салмановское	Апт	ТП ₁₄	2.41	0.62	–28.5	—	—	—	—
72	Салмановское	Баррем	ТП ₁₆ ²	2.83	0.40	—	—	—	—	—
73	Салмановское	Баррем	ТП ₁₇	2.78	0.42	–28.7	—	—	—	—
74	Салмановское	Баррем	ТП ₁₈	3.39	0.32	–28.3	—	—	—	—
75	Салмановское	Баррем	ТП ₂₁ ¹	2.57	0.43	–28.7	—	—	—	—
76	Салмановское	Баррем	ТП ₂₂	2.67	0.32	–27.1	–29.3	–27.1	–27.8	–28.5
77	Салмановское	Баррем	ТП ₂₅ ¹	2.10	0.46	–28.9	–30.0	–28.1	–30.7	–29.9
78	Салмановское	Баррем	ТП ₂₇ ²	2.42	0.39	–27.0	–28.3	–26.4	–30.9	—
79	Самбургское	Нижний мел	Ач ₃	1.81	0.67	–29.7	—	—	—	—
80	Самбургское	Нижний мел	Ач ₅	1.95–2.82	0.41–0.63	–30.7 to –28.6	—	—	—	—
81	Самбургское	Нижний мел	Ач ₆ ¹ , Ач ₆ ⁰⁻²	2.88	0.39	–28.3	—	—	—	—
82	Самбургское	Средняя юра	Ю ₂ , Ю ₄ , Ю ₅	3.44	0.37	–27.1	—	—	—	—
83	Северо-Комсо- мольское	Верхний мел	ПК ₁	—	—	–30.3	—	—	—	—
84	Северо-Русское	Верхний мел	ПК ₁₉	5.23	8.02	–27.4	—	—	—	—
85	Северо-Русское	Нижний мел	БТ ₁₁	1.61–1.99	0.40–0.58	–30.3	—	—	—	—
86	Северо-Русское	Нижний мел	БТ ₁₂	1.33–1.58	0.48–0.62	–31.2 to –30.1	–31.4	–29.8	–30.8	—
87	Северо-Русское	Средняя юра	Ю ₂ ¹	3.25	0.33	–24.7	–27.1	–29.6	–26.4	—
88	Тагульское	Нижний мел	вЯк ₁	—	—	–30.9	–31.1	–30.6	–30.6	–30.2
89	Сузунское	Берриас-валан- жин	Нх ₁	2.01	0.54	–31.3	—	—	—	—
90	Сузунское	Берриас-валан- жин	Нх ₃	2.03	0.55	—	—	—	—	—
91	Уренгойское	Нижний мел	БУ ₈	2.26	0.64	–32.1	—	—	—	—
92	Хадыряхин- ский ЛУ	Апт	ПК ₂₀ ³	1.96–3.71	0.47– 2.08	–28.2	–28.7	–30.5	—	—
93	Хадыряхин- ский ЛУ	Валанжин	Бт ₁₄	1.58	0.55	–32.1	–32.6	–31.8	–31.2	–30.0
94	Хадыряхин- ский ЛУ	Верхняя юра	Ю ₁ ⁴ , Ю ₁ ²	1.25	0.55	–29.9	–30.4	–28.2	–29.5	–28.9
95	Харампурское	Апт	ПК ₂₀	—	—	–30.7	–31.6	–30.3	–30.1	–29.5
96	Харампурское	Верхняя юра	Ю ₁	1.83	0.41	–31.2	–31.6	–30.8	–30.6	–29.8

Примечания. П/Ф — отношение содержания пристана и фитана; $Ki = (P + \Phi)/(n-C_{17} + n-C_{18})$ — изопреноидный коэффициент. Для проб с конденсатным распределением даны скорректированные значения согласно (Гончаров, Лебедева 1985).

Ki — значения, выделенные жирным шрифтом, относятся к биodeградируемым пробам.

лось (Воробьева и др., 1992; Скоробогатов и др., 2003, 2006; Соболева и др., 2019; Гончаров и др., 2022; Chakhmakhchev et al., 1994; Katz et al., 2003; Liu et al., 2016; Fursenko, Kim, 2019; Leushina et al., 2021).

Другой важный параметр Ki (табл. 1) отражает катагенез, т.е. этапность (последовательность) разрушения органического вещества в процессе генерации нефти. Первые порции нефти (экстракты из нефтематеринской породы), генерированной органическим веществом имеют Ki боль-

ше 1.0. В ходе дальнейшей термической эволюции органического вещества значение Ki будет постоянно уменьшаться до 0.2 и менее (Гончаров и др., 2004). В отличие от параметра П/Ф, величина Ki очень сильно зависит от процесса биodeградации, т.е. микробального окисления нефти в залежи. Этот параметр является одним из наиболее чутких критериев степени подверженности флюида биохимической деградации в залежи (Гончаров, 1987). Однако биodeградация в пласте возможна только при температуре ниже 70°C и

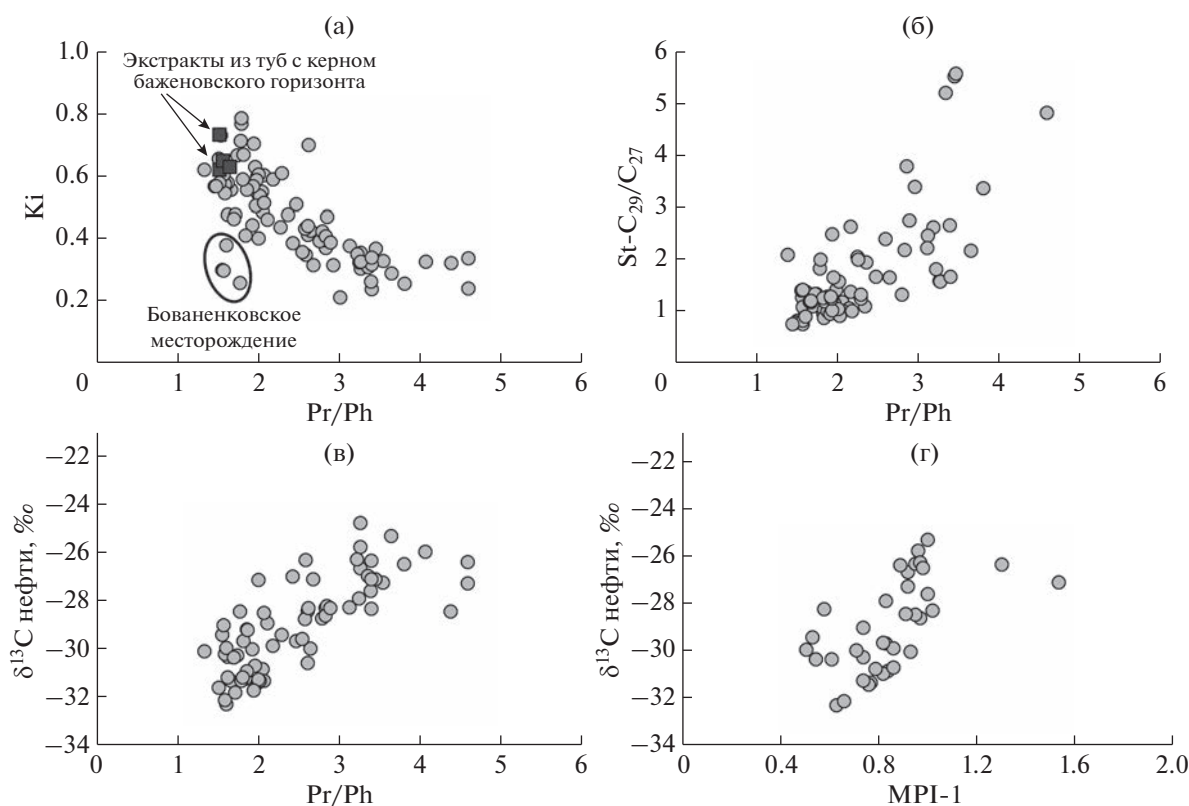


Рис. 4. Взаимосвязь молекулярного и изотопного состава углерода для изученных проб нефтей и конденсатов.

хороших коллекторских свойствах пласта. Последнее обстоятельство не менее важно, чем пластовая температура. В пределах залежи степень биodeградации определяется прежде всего его коллекторскими свойствами. Это было нами продемонстрировано на примере пласта Нх₃₋₄ Ванкора (Oblasov et al., 2018), где этот параметр использовался в модифицированном виде. Аналогичная картина прослеживается и на ряде других залежей. Например, в пласте ПК₁₉ Берегового месторождения величина K_i изменяется от 0.38 до 10 и более. Поэтому, если в табл. 1 значение K_i больше 0.8, то с большой вероятностью можно говорить о биodeградации нефти; такие пробы для генетических построений используются с осторожностью. Однозначно к нефтям (конденсатам) тогурского типа в таблице 1 следует отнести пробы, где значение П/Ф больше 3.0, а K_i меньше 0.4.

На рис. 4 приведена серия зависимостей, иллюстрирующая взаимосвязь молекулярных и изотопных параметров углеводородного состава исследованных проб. Их анализ позволяет получить важную информацию о генезисе флюидов, приведенных в табл. 1. Наблюдается отчетливый тренд уменьшения K_i по мере роста величины П/Ф (рис. 4а). При этом в левом верхнем углу располагаются нефти из пород баженковского горизонта, органическое вещество которых захороня-

лось в более восстановительных условиях (низкие значения П/Ф) и низкий катагенез (более высокие значения K_i), а в нижнем правом, нефти из добаженовских отложений, для которых характерны более окислительные условия (высокие значения П/Ф) и более высокий катагенез (низкие значения K_i). Это дает основание предполагать, что наблюдаемая закономерность обусловлена существованием на исследуемой территории залежей нефтей чисто баженковского и тогурского типов, а также их смесей. На рис. 4а обращает внимание широкий разброс значений параметра K_i при значениях П/Ф в интервале 1.5–2.0. Это обусловлено большими вариациями катагенеза пород баженковской свиты, генерировавшими флюиды. При этом на рис. 4а выделяются из общего тренда своими низкими значениями K_i пробы Бованенковского месторождения. Такие величины больше характерны для проб добаженовских флюидов (табл. 1). Однако низкое значение П/Ф (меньше 2) и легкий $\delta^{13}\text{C}$ указывают на достаточно восстановительные условия осадконакопления органического вещества, что не характерно для пород этого возраста. Пробы нефтей с такими значениями (0.32–0.40), генетически связанными с породами баженковской свиты, нами встречены только на месторождениях “Большого Салыма” (Лемпинская площадь, пластовая тем-

пература 138°C). Катагенез пород баженовской свиты в районе Бованенковского месторождения существенно ниже, чем на Салымском (Фомин, 2011), однако на севере от месторождения расположена Южно-Карская мегавпадина, где прогнозируется самый высокий катагенез (АК₁) верхнеюрских пород. Вероятно, именно они стали основным источником генерации флюидов этого месторождения. Возможность такой дальней миграции (150–200 км) была нами продемонстрирована на примере формирования месторождений юга Тюменской области (Goncharov et al., 2021).

На рис. 46 показана связь между параметром П/Ф и отношением между стеранами состава C₂₉ и C₂₇. Известно, что в нефтях, образованных из морского органического вещества, значение для стеранов St-C₂₉/C₂₇ около единицы, а из неморского органического вещества, в зависимости от вида биопродуцентов, эта величина может быть 2–3 и более. С ростом П/Ф, т.е. увеличением в залежи доли нефти, генерированной неморским органическим веществом добаженовских отложений, в ней наблюдается увеличение St-C₂₉/C₂₇. Большой разброс величины St-C₂₉/C₂₇ (до 5 и более) после значений П/Ф выше 2.5, вероятно, отражает нестабильность фаций озерно-болотных и прибрежно-морских обстановок осадконакопления с разной долей участия высшей (наземной растительности) и низшей (водоросли, фитопланктон).

Принадлежность исследованных нефтей к двум разным нефтематеринским породам кроме молекулярных параметров также хорошо прослеживается на уровне их изотопного состава углерода. Известно (Кодина, Галимов, 1984; Гончаров 1987), что органическое вещество, накопление которого проходило в окислительных условиях, обогащено тяжелым изотопом углерода, а органическое вещество восстановительных обстановок и, соответственно, генерированная им нефть содержат больше легких изотопов. Можно уверенно говорить, что, если значение $\delta^{13}\text{C}$ неразделенного флюида в табл. 1 находится в интервале от –27.5 до –26‰, то его источником было органическое вещество добаженовских отложений, и наоборот, если значение $\delta^{13}\text{C}$ равно –32...–30‰, то он был генерирован органическим веществом баженовского горизонта. Эта закономерность – взаимосвязь П/Ф, который отражает степень аэробного окисления органического вещества на стадии седименто- и диагенеза, с $\delta^{13}\text{C}$ флюида достаточно хорошо прослеживается (рис. 4в). Более окисленное органическое вещество озерно-болотных и прибрежно-морских фаций добаженовских отложений генерировало нефти и конденсаты, обогащенные органическим углеродом ^{13}C . Поскольку эти флюиды генерированы более зрелым органическим веществом, то вполне логичной выглядит

связь между $\delta^{13}\text{C}$ и MPI-1 (рис. 4г), являющимся одним из наиболее часто используемых критериев катагенеза. Высокое отношение П/Ф генетически связано с органическим веществом более зрелых добаженовских пород, генерирующих флюид, с высоким значением параметра MPI-1. Было показано (Goncharov et al., 2015), что параметр MPI-1 слабо реагирует на изменение термической зрелости органического вещества баженовской свиты. Даже в нефтях Салыма, где пластовая температура достигает 138°C, и органическое вещество исчерпало свой генерационный потенциал на 90%, его значение не превышает 1.0. С другой стороны, этот параметр является надежным критерием оценки зрелости неморского органического вещества (Radke, 1988). Об этом убедительно свидетельствует его прекрасная корреляция с отражательной способностью витринита и пиролитическим параметром T_{max} в разрезе скважины Гыданская-130 (рис. 3). На этом рисунке также отчетливо видно увеличение значений MPI-1 в ачимовских коллекторах, что указывает на присутствие добаженовских углеводородов в составе насыщающих их флюидов. Эта же закономерность (увеличение значений MPI-1 в ачимовских отложениях) также прослеживается и в залежах Уренгойского месторождения (рис. 5). Примечательно, что в экстрактах из коллекторов средней юры оно устойчиво выше, чем в экстрактах из углистых аргиллитов с этой же глубины. Этот факт указывает на то, что флюиды в коллекторах не сингенетичны вмещающим отложениям, а были генерированы более зрелым органическим веществом нижележащих пород. Если предположить близость теплового потока в районе Уренгойского месторождения и Гыданской-130, то по значению MPI-1 можно ориентировочно оценить глубину и возраст генерирующих их отложений.

Зависимость молекулярного и изотопного состава флюидов прослеживается, как в целом по региону, так и в разных залежах одного месторождения, а часто и в пределах одного пласта. Ярким примером являются ачимовские отложения месторождений, расположенных в восточной части Большого Уренгоя: Восточно-Уренгойский и Ново-Уренгойский лицензионные участки, Самбургское месторождение и др. (табл. 1, рис. 6). На рисунке 6 видно, что $\delta^{13}\text{C}$ суммарной (углеводороды, смолы, асфальтены) жидкой составляющей флюидов ачимовских отложений изменяется достаточно широко (разброс значений составляет более 4‰). Эти изменения находятся в пределах $\delta^{13}\text{C}$ проб флюидов, полученных из добаженовских отложений (правая крайняя кривая на рис. 6) и собственно баженовской свиты (левая крайняя кривая). Поскольку $\delta^{13}\text{C}$ является аддитивной величиной (в отличие от молекулярных параметров), то используя его, можно легко оценить

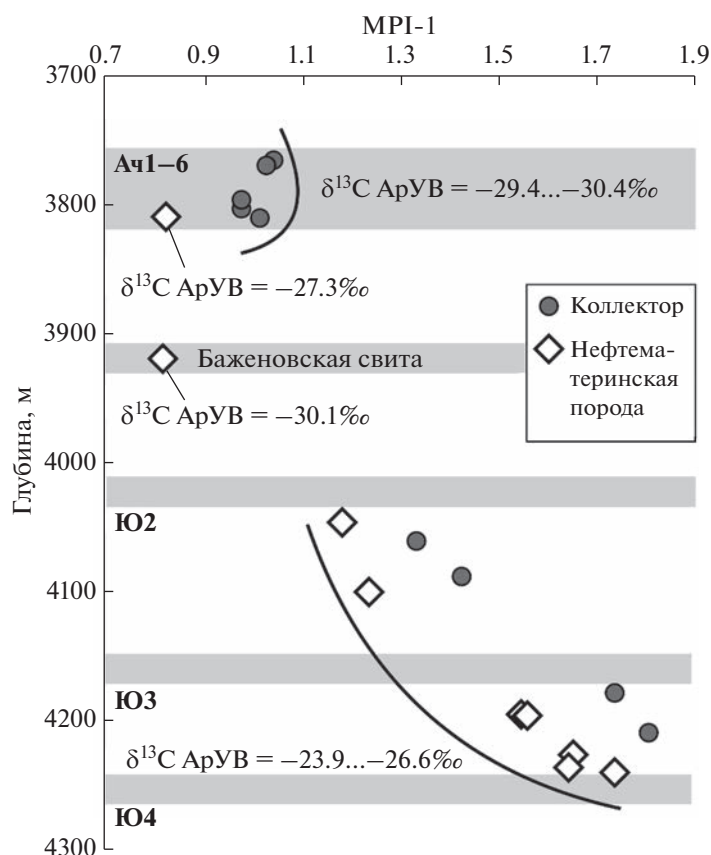


Рис. 5. Изменение молекулярного параметра MPI-1 с глубиной в нефтях и экстрактах из пород в одной из скважин Уренгойского месторождения.

вклад баженовского и добаженовского флюида при формировании той или иной залежи. В целом в восточной части Уренгойского месторождения (Ново-Уренгойский и Восточно-Уренгойский лицензионные участки) при переходе с севера на юг наблюдается увеличение доли добаженовского флюида (Рейтблат и др., 2021).

На исследуемой территории часто пробы, отобранные из разных скважин, относят к одному и тому же пласту и считают единым объектом разработки. Однако результаты изучения их молекулярного и изотопного состава показывают, что это не всегда так. Хорошим примером является пласт ПК₁₉ Берегового месторождения. На месторождении в одной из разведочных скважин из среднеюрских пород (пласт Ю₂) были получены пробы нефти с $\delta^{13}\text{C} = -26.6\text{‰}$, а из нижнемеловых пород (пласт Ач₁) получена нефть с $\delta^{13}\text{C} = -32.3\text{‰}$ (табл. 1). Значения $\delta^{13}\text{C}$ этих проб является типичным для флюидов, генерированных органическим веществом добаженовских отложений и органическим веществом пород баженовского горизонта, соответственно. $\delta^{13}\text{C}$ проб, отобранных из 20 эксплуатационных сква-

жин пласта ПК₁₉, изменяется от -27.8 до -31.5‰ . Это означает, что пробы из разных скважин нельзя относить к одному объекту разработки. На самом деле эта залежь может быть не единой, а быть системой изолированных зон (линз) гидродинамически не связанных друг с другом. Примечательно, что иногда пробы из скважин, находящихся на расстоянии 500 м друг от друга, могут по $\delta^{13}\text{C}$ отличаться на 2‰ и более.

Приведенные закономерности изменения молекулярного и изотопного состава углеводородов средних (пристан и фитан) и высококипящих (стераны, гопаны) фракций прослеживаются также и на уровне углеводородов низкокипящих фракций и газов. Некоторые из них приведены на (рис. 7). Было показано (Гончаров, 1987), что для бензиновых фракций нефтей с высоким отношением П/Ф характерно повышенное содержание ароматических и нафтеновых углеводородов относительно алканов, а также соединений с геминально замещенными атомами углерода, как в алканах, так и нафтенах. На рис. 7 видно, что параллельно с утяжелением $\delta^{13}\text{C}$ нефти в ней растет доля ароматических (рис. 7а) углеводородов от-

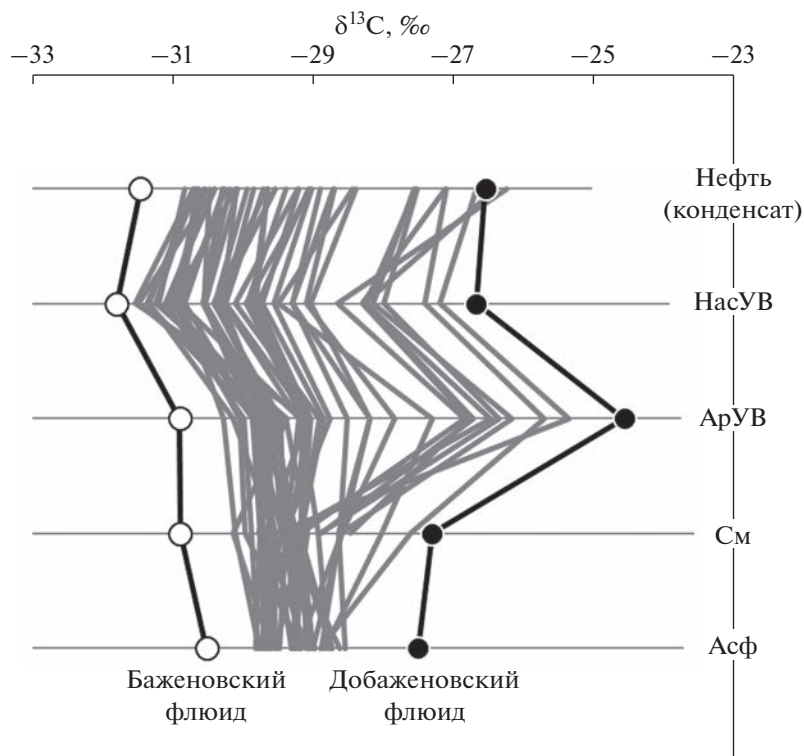


Рис. 6. Изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}$) нефтей, конденсатов месторождений Большого Уренгоя и выделенных из них фракций (НасУВ – насыщенные углеводороды, АруВ – ароматические углеводороды, См – смолы, Асф – асфальтены).

носителем алканов и происходит утяжеление $\delta^{13}\text{C}$ *изо*-бутана (рис. 7б), увеличивается отношение *изо*-пентана к *n*-пентану (рис. 7в). Также с уменьшением K_i увеличивается отношение метилциклогексана к *n*-гептану (рис. 7г), т.е. увеличивается количество нафтеновых углеводородов относительно алканов.

Таким образом, наблюдаемые закономерности в изменении молекулярного и изотопного состава жидких углеводородов и их взаимосвязь с составом газа, указывают на то, что пластовая система в меловых залежах формируется в результате заполнения ловушки либо продуктами генерации органическим веществом неморских отложений нижней и средней юры или органическим веществом баженовского горизонта. Многие залежи представляют собой их смеси. Используя информацию по их молекулярному и изотопному составу, можно определить вклад каждого источника. Например, из табл. 1 следует, что большинство проб газонефтяных и газоконденсатных аптальб-сеноманских залежей имеют облегченный $\delta^{13}\text{C}$ нефтей и конденсатов (менее -30‰), что указывает на доминирующий вклад в формирование их жидкой составляющей продуктов генерации органическим веществом баженовского горизонта.

Газы

В отличие от жидких углеводородов в составе газов значительно меньше параметров, проливающих свет на их генезис. Одним из самых распространенных является соотношение гомологов нормального и *изо*-строения для C_4 и C_5 . Общеизвестно (Зорькин и др., 1984б; Гончаров и др., 2012), что газы, ассоциированные с углями и неморским органическим веществом, всегда обогащены разветвленными изомерами. Однако отсутствие углеводородов состава C_4 и C_5 в составе сухих газов, а также высокая зависимость отношения гомологов *изо*- и нормального строения от степени биохимической деградации в залежи, существенно ограничивает возможность их использования. Было показано (Goncharov et al., 2015), что часто в залежах севера, как в свободном, так и в растворенном газе, преобладают гомологи *изо*-строения. Также хорошо известен факт утяжеления $\delta^{13}\text{C}$ метана газов севера Западной Сибири с глубиной (Ермаков и др., 1970; Васильев и др., 1970; Нестеров и др., 1981; Прасолов, 1990). Было отмечено (Гончаров и др., 2005), что и гомологи метана нефтей, генерированных неморским, окисленным органическим веществом, также имеют утяжеленный изотопный состав углерода по сравнению с морским. Поэтому молекулярно-изо-

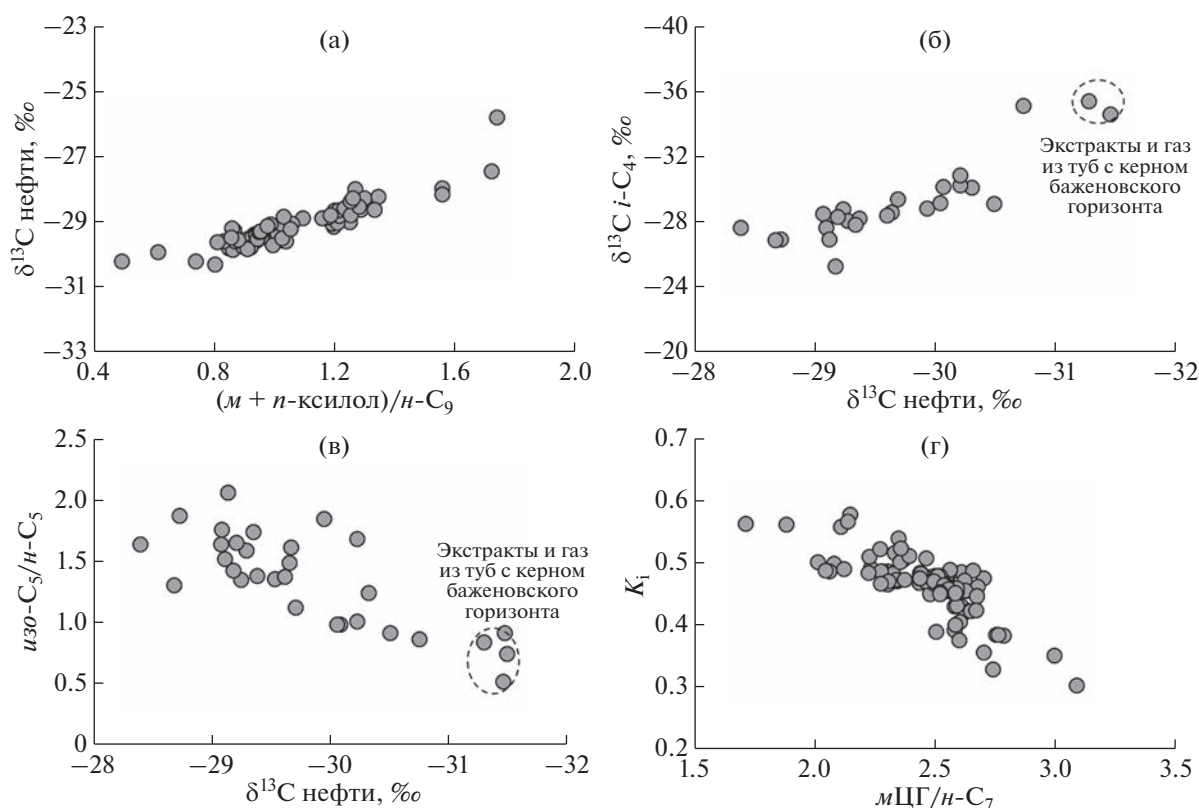


Рис. 7. Взаимосвязь молекулярного и изотопного состава газов, изотопного состава нефтей и конденсатов и молекулярного состава бензиновой фракции ($mЦГ/n-C_7$ — отношение содержания метилциклогексана к n -гептану).

топный состав газов является основным инструментом по выявлению их генезиса. В прошлом веке были разработаны и успешно используются при решении практических задач различные типы генетических диаграмм (Bernard et al., 1976; Whiticar, 1999). Большой массив данных, накопленных и полученных за последние годы, позволил выделить на генетических диаграммах дополнительные поля, которые дают возможность проводить более детальную дифференциацию, подразделяя микробийальные газы на первичный и вторичный микробийальный (газ образующийся при биодегградации) газы, а термогенный на газ ранней генерации (газ образующийся на стадиях позднего диагенеза-раннего катагенеза), газ ассоциированный с нефтью и газ поздних стадий генерации (Milkov, Etiope, 2018).

Исследованию газов севера Западной Сибири посвящено достаточно много работ, в том числе и с использованием изотопной масс-спектрометрии (Прасолов, 1990; Немченко и др., 1999; Гончаров и др., 1983; Milkov, 2010). Однако, как правило, большинство результатов ограничены лишь значениями $\delta^{13}C$ для метана и иногда для его высших гомологов. Полученные результаты дают уникальную информацию и являются ключом

для установления их природы. Ранее было показано (Chung, 1988), что углеводороды C_1-C_5 , генерированные одним и тем же органическим веществом, должны образовывать сублинейную форму кривой в координатах $\delta^{13}C - 1/n$ (где n — число атомов углерода в молекуле) на диаграмме, названной автором “диаграмма природного газа” (natural gas plot). Многие из изученных газов залежей углеводородов севера Западной Сибири, вне зависимости от их фазового состояния, этому правилу не подчиняются, что может указывать на их полигенность. Однако велико число проб, для которых распределение близко к правилу Чанга, т.е. имеет сублинейную форму (рис. 8а). На основе характера расположения линий на графике $\delta^{13}C - 1/n$ и величины значений компонентов газов в регионе выделяются четыре типа газа.

Первый из них приурочен в основном к меловым (от неокома до сеномана) залежам нефти с газовыми шапками (Байкаловское, Береговое, Бованенковское, Ванкорское, Восточно-Мессояхское, Лодочное, Русское, Тагульское, Салмановское, Северо-Комсомольское, Северо-Русское, Пеляткинское и др.), где при пластовых температурах ниже $70^\circ C$ флюид подвергся сильному микробийальному воздействию. При этом

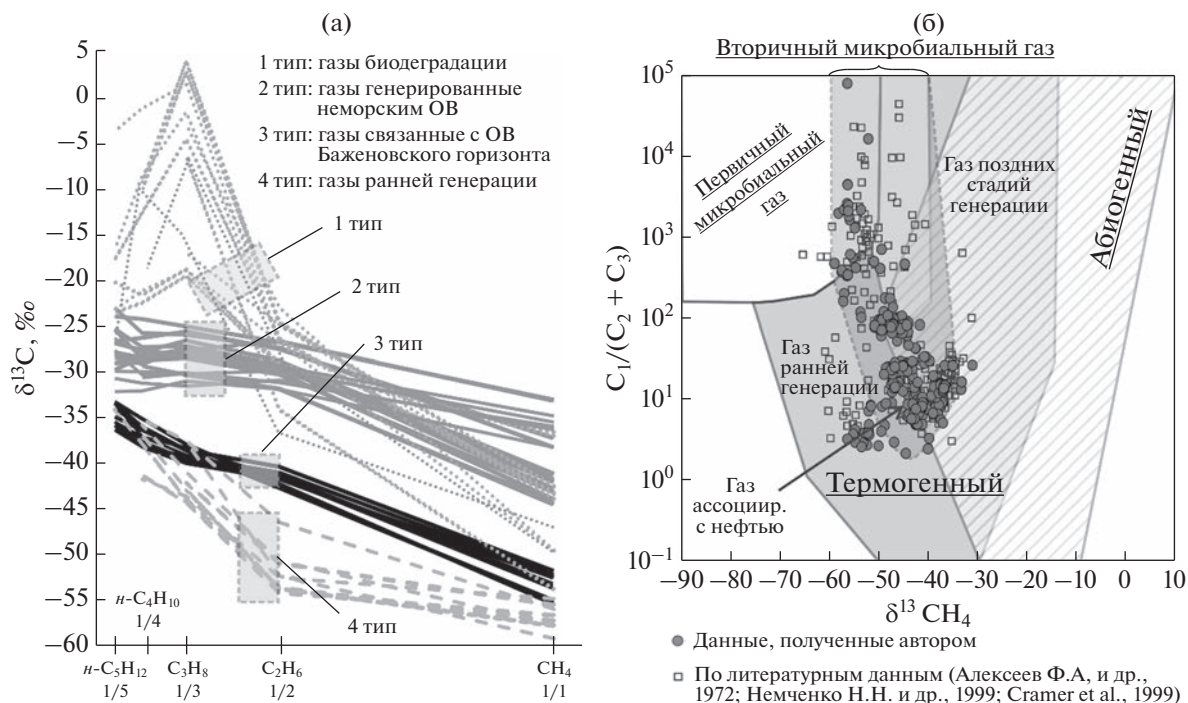


Рис. 8. Изотопный состав углерода компонентов газов; а) на диаграмме природного газа по Чангу; б) на диаграмме Бернарда–Милькова.

происходит избирательное усвоение микроорганизмами молекул нормального строения (особенно пропана) и обогащенных легким изотопом углерода (Гончаров и др., 1983; Goncharov et al., 2013; Goncharov, Oblasov, 2015; Veklich et al., 2021), в результате чего наблюдается увеличение отношения гомологов изо- и *n*- строения и утяжеление изотопного состава углерода пропана и *n*-бутана вплоть до положительных значений (+5...+7‰). По своей генетике эти газы могут быть связаны, как с органическим веществом баженовского горизонта, так и с более древними отложениями. Залежи с таким составом газа связаны с биодеградируемыми нефтями либо конденсата. Их легко отличить в табл. 1 по величине K_i (0.8 и выше) либо утяжеленному составу пропана в табл. 2. На хроматограммах нефтей, конденсатов или экстрактах из коллектора таких залежей обычно отсутствуют *n*-алканы.

Вторую, достаточно обширную группу, образуют газы, которые были генерированы нефтегазоматеринскими породами, органическое вещество которых формировалось преимущественно в озерно-болотных фациях нижней и средней юры. На это указывают высокие отношения *изо*-/*n*- для углеводородов C₄ и C₅ и тяжелый $\delta^{13}\text{C}$ компонентов C₂–C₅. По сравнению с газами месторождений Широкого Приобья и юго-востока Западной Сибири для газов севера Западной Сибири отмечается более изотопно-тяжелый состав угле-

рода метана, что может указывать на неморской тип органического вещества и его более высокий катагенез. Газы с таким изотопным составом формируют залежи в нижней и средней юре и вместе с газами других генетических типов образуют газовую составляющую залежей всего мелового разреза от неокома до сеномана.

Третий тип формируется за счет генерации органическим веществом баженовского горизонта. Пробы генетически самого чистого газа этого типа можно получить непосредственно из “тела” пород баженовского горизонта при его испытании или из туб с керном. В сравнение со вторым (неморским) типом, эти газы имеют более отрицательные значения $\delta^{13}\text{C}$ и на рис. 8а линии этих газов расположились в нижней части диаграммы. Также близкий к ним состав имеют газы залежей, расположенных непосредственно над баженовским горизонтом (ачимовские отложения) и под ним (пласт Ю₁). Залежи с таким изотопным составом нехарактерны для этого региона. Они, как правило, ассоциированы с залежами нефти (растворенный в нефти газ), которые были генерированы морским органическим веществом баженовского горизонта. Такие залежи легко выделяются из общего массива (табл. 1 и 2) по низким значениям П/Ф (меньше 2.2), пониженным значениям $\delta^{13}\text{C}$ = –32...–31‰ нефтей и пониженными значениями $\delta^{13}\text{C}$ = –40...–33‰ газовых компонентов C₃–C₅.

Таблица 2. Изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}$) компонентов газов с месторождений севера Западной Сибири. Для каждого компонента в таблице приведены минимальное и максимальное значение — если выполнялся анализ нескольких проб, либо единичное значение — в случае анализа одной пробы

№ п/п	Месторождение/площадь	Возраст коллектора	Пласт, свита	$\delta^{13}\text{C}$, ‰						
				CH_4	C_2H_6	C_3H_8	$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$i\text{-C}_5\text{H}_{12}$	$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$
1	Арктическое (по лит. данным)	Нижний мел	—	—38.5	—25.4	—24.6	—25.2	—24.4	—	—
2	Байкаловское	Нижний мел	Шуратов- ская свита	—42.0...—36.6	—35.6...—28.0	—35.1...—30.2	—34.1...—29.4	—35.0...—30.0	—34...—28.8	—
3	Байкаловское	Средняя юра	—	—30.8	—26.5	—	—	—	—	—
4	Бованенковское (по лит. данным)	Нижний мел		—41.1	—24.6	—23.3	—	—	—	—
5	Бованенковское	Нижний мел	БЯ	—36.9...—36.4	—30.1...—28.8	—28.1...—27.2	—28.0...—27.6	—27.6...—27.3	—27.1...—26.7	—27.1...—26.7
6	Бованенковское	Нижний мел	ТП	—37.4...—36.3	—29.1...—28.6	—27.4...—27.2	—27.7...—27.3	—27.3...—27.0	—26.8...—26.3	—26.9...—26.4
7	Беретовое	Верхний мел	(ПК ₁)	—58.2...—53.6	—46.2...—34.1	—6.7	—	—	—	—
8	Беретовое	Нижний мел	А ₇₋₈	—45.9	—29.6	—27.0	—28.0	—28.6	—27.9	—30.0
9	Беретовое	Нижний мел	ПК ₁₉	—43.8...—43.1	—26.9...—26.0	—4.7...1.2	—20.2...—18.5	—12.7...—1.4	—19.8...—17.8	—17.8...—3.9
10	Беретовое	Нижний мел	ПК ₂₀	—49.5	—26.9	—19.0	—25.4	—21.3	—24.6	—23.3
11	Больше-Хикилинская	Средняя юра	Мл	—42.3	—29.9	—26.3	—28.1	—24.6	—26.0	—19.2
12	Ванкорское	Нижний мел	ВЯк	—45.3...—44.1	—27.5...—25.5	—	—	—	—	—
13	Ванкорское	Нижний мел	Як	—50.1...—41.6	—27.9...—25.5	—	—	—	—	—
14	Ванкорское	Нижний мел	Нх	—49.3...—45.0	—38.2...—35.4	—34.1...—18.6	—36.2...—33.4	—33.3...—20.2	—	—
15	Викуловская	Апт-альб	—	—51.2...—51.0	—29.4...—29.2	—17.5...—16.7	—	—	—	—
16	Викуловская	Верхняя юра	—	—37.6	—29.4	—29.0	—	—29.1	—	—29.6
17	Викуловская	Средняя юра	—	—40.7...—39.6	—27.7...—27.6	—27.2...—19.7	—	—30.3...—22.9	—	—27.3...—25.1
18	Вернекубинский ЛУ	Нижний мел	С _{д5-12}	—40.4...—38.1	—29.1...—20.4	—17.4...5.5	—26.8...—12.9	—22.0...—15.4	—	—
19	Вернекубинский ЛУ	Нижний мел	Нх	—41.5...—33.3	—30.1...—28.6	—28.7...—27.0	—29.6...—27.3	—29.8...—26.7	—	—
20	Восточно-Мессояхское	Верхний, нижний мел	ПК ₁₋₃ , БУ ₈	—43.9...—41.1	—29.7...—25.0	—27.9...—17.2	—29.6...—15.3	—29.0...—22.7	—29.4...—28.9	—29.0...—25.5
21	Восточно-Уренгойский ЛУ	Нижний мел	Ач ₅₋₆	—38.9...—38.4	—29.1...—27.4	—26.4...—25.6	—26.7...—25.6	—26.0...—25.7	—25.6...—23.4	—25.7...—23.1
22	Вынгайхинское	Нижний мел	БП	—56.4...—50.1	—41.6...—39.7	—39.9...—38.1	—37.4...—35.2	—38.1...—36.4	—34.2...—32.1	—36.3...—33.4
23	Гыданское	Нижний мел	Ач	—30.7...—30.0	—30.8...—30.4	—30.1...—29.5	—30.7...—30.1	—29.2...—28.5	—30.0...—29.0	—
24	Западно-Лодочная	Средняя юра	Мл	—48.5...—43.9	—41.5...—31.6	—36.1...—29.6	—31.0	—28.2	—	—
25	Западно-Иркинское	Нижний мел	Нх	—43.4	—38.0	—36.0	—35.5	—34.4	—32.3	—33.7
26	Ен-Яхинское (по лит. данным)	Средняя юра	—	—38.2	—26.4	—24.9	—27.8	—26.2	—	—
27	Ен-Яхинское (по лит. данным)	Верхний триас	—	—33.9	—24.4	—25.4	—28.6	—28.0	—	—

Таблица 2. Окончание

№ п/п	Месторождение/ площадь	Возраст коллектора	Пласт, свита	δ ¹³ C, ‰						
				CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	i-C ₃ H ₁₂	n-C ₅ H ₁₂
28	Ен-Яхинское (по лит. данным)	Нижний триас	—	—19.4	—22.1	—30.8	—30.9	—30.5	—	—
29	Лодочное	Нижний мел	Як ₁	—48.9	—27.4	—5.5 —23.5	—16.4	—21.2	—24.2	—48.9
30	Лодочное	Нижний мел	Як ₃₋₄ , Як ₇	—49.3...—46.7	—26.5...—24.9	—7.3...1.0	—19.8...—17.4	—19.0...—12.1	—17.1	—17.6
31	Лодочное	Нижний мел	(Нх ₃₋₄)	—48.5	—38.4	—33.2	—34.9	—32.4	—31.8	—31.9
32	Лодочное	Нижний мел	Мх	—46	—24.3	—1.3...2.7	—16.9	—	—	—
33	Лодочное	Верхний, ниж- ний мел	Дл ₂₋₃	—53.5	—26.7	—4.1	—18.7	—	—	—
34	Лодочное	Нижний мел	Сд ₃₋₄	—49.4...—44.0	—27.2...—22.7	—32.1...—27.8	—25.9...—24.3	—35.6...—29.7	—27.1...—25.6	—33.1...—29.2
35	Новопортовое (по лит. данным)	Нижний мел	—	—43.2...—35.2	—26.5...—25.1	—25.9...—24.4	—27.7...—24.3	—26.5...—24.3	—	—
36	Новопортовое	Нижняя юра	—	—40.0	—24.4	—25.4	—26.2	—24.8	—	—
37	Ново-Уренгой- ский ЛУ	Нижний мел	Ач ₃₋₄	—39.0...—36.8	—28.9...—27.0	—27.4...—27.0	—27.6...—25.4	—27.0...—24.4	—26.1...—23.6	—27.2...—21.0
38	Ново-Часельское	Верхний мел	ПК ₁	—52.1	—24.6	—	—	—	—	—
39	Пайхское	Нижний мел	Нх	—49.5...—44.4	—39.7...—36.8	—36.8...—34.8	—37.5...—34.3	—35.6...—34.0	—33.6...—31.5	—34.4...—33.0
40	Пырейное	Верхний мел	ПК ₁	—56.2...—55.9	—37.2...—34.1	—	—	—	—	—
41	Рагозинская (западный купол)	Нижняя юра	—	—41.1...—40.1	—30.3...—29.0	—28.8...—28.4	—29.4...—29.1	—29.6	—29.4...—28.0	—29.3...—28.0
42	Салмановское	Нижний мел	ТП ₁ ⁴	—54.2...—53.7	—27.3...—27.0	—20.7...—20.6	—25.6...—25.5	—23.5...—23.4	—	—
43	Салмановское	Нижний мел	ТП _{14,16,18,19,22}	—46.2...—40.9	—30.6...—29.1	—28.5...—25.5	—28.5...—24.9	—28.3...—26.2	—27.3...—25.2	—27.2...—25.2
44	Северо-Русское	Нижний мел	БТ _{3,4,11,12}	—38.2...—34.8	—31.9...—29.1	—31.6...—18.9	—30.6...—28.3	—32.1...—21.7	—30.2...—26.5	—32.2...—20.3
45	Северо-Харам- пурское	Верхний мел	ПК ₁ , бере- зовская свита	—57.1...—54.7	—54.0...—52.4	—44.2...—43.5	—40.8...—36.1	—41.7...—37.8	—37.6	—34.1
46	Северо-Харам- пурское	Мел	ПК ₁₈ ¹⁻²	—49.7...—48.7	—26.1...—24.4	—14.3...—13.0	—21.0...—20.7	—31.1	—30.1	—30.8
47	Семаковское	Верхний мел	ПК ₁	—44.3	—30.8	—8.0	—	—	—	—
48	Тасийское (по лит. данным)	Нижний мел	—	—36.2...—35.4	—26.8...—26.0	—26.2...—26.1	—26.3	—25.1	—	—
49	Уренгойское	Нижний мел	Ач	—43.3...—33.3	—34.8...—28.8	—34.0...—27.1	—35.3...—25.3	—33.6...—27.1	—32.3...—26.0	—32.9...—26.4
50	Хадарьяхинское	Нижний мел	ПК ₂₀	—42.5	—24.8	3.2	—20.9	—9.8	—19.5	—
51	Харампурское	Верхний мел	ПК ₁	—56.8...—55.3	—50.8...—34.0	—42.1...—21.9	—33.3	—31.1	—30.1	—29.8
52	Штормовое	Срдняя юра	Ю ₂₋₄ , Ю ₇₋₉	—44.4...—37.2	—31.9...—27.6	—30.3...—25.6	—30.8...—26.7	—30.6...—26.3	—28.5...—26.0	—29.7...—25.0
53	Южно-Харам- пурское	Нижний мел	ПК ₂₀ ² , ПК ₂₁	—51.0...—49.4	—33.2...—23.1	—25.0...—3.2	—18.4...—14.5	—	—31.5	—
54	Южно-Харам- пурское	Мел	НБ ₁ , БВ ₁	—59.0...—55.8	—53.6...—33.9	—42.8...—29.8	—40.1...—23.3	—36.9...—35.2	—38.6	—

Четвертая группа газов была обнаружена исключительно в турон-сенонских отложениях (Береговое, Харампурское, Северо-Харампурское, Южно-Харампурское месторождения). Они отличаются аномально низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$ этана (от -54 до -51‰) и пропана (от -45 до -43‰). Ассоциация такого этана и пропана с метаном, который обеднен изотопом ^{13}C , дает основание связывать образование газов с окончанием стадии микробиального метаногенеза и началом термического разрушения органического вещества. Газы с таким составом встречаются крайне редко и не образуют промышленных залежей (Veklich et al., 2021). Их источником могло быть термически незрелое органическое вещество пород меловых отложений, обогащенных лейптинитовой и альгинитовой составляющей.

Однако диаграмма газа Чанга не дает возможности провести генетическую корреляцию между “сухими” газами гигантских залежей сеномана и генерировавшим их органическим веществом. Это обусловлено крайне низким содержанием в нем гомологов метана. Получить ответ позволяет диаграмма Бернарда–Милкова (рис. 86) (Milkov, Etiope, 2018). Из нее следует, что “сухие” и с наименьшими значениями $\delta^{13}\text{C}$ метана (от -50 до -60‰) относятся к первичным микробиальным газам ранней генерации, образующимся в результате ферментации ацетата при трансформации органического вещества. Происхождение таких газов может быть связано с термически незрелыми углями мелового возраста, как ранее неоднократно предполагалось многими исследователями на многих месторождениях Западной Сибири (Строганов, 1998; Строганов, Скоробогатов, 2004; Немченко, Ровенская, 1968; Васильев и др., 1970; Milkov, 2010) и в настоящее время в свете вновь полученных данных эти предположения получили еще одно подтверждение.

В целом механизм формирования изотопного состава углерода газовой составляющей в породах севера Западной Сибири хорошо виден на примере скважины “А”, вскрывшей разрез от доюрских пород до турона (рис. 9). При этом $\delta^{13}\text{C}$ метана изменяется в очень широком интервале (от -51 до -32‰). Нижний интервал разреза скважины (интервал 1) характеризуется самым высокими значениями $\delta^{13}\text{C}$ (от -32 до -33‰) и достаточно высокой газонасыщенностью. Этот газ мог быть генерирован, как термически зрелым органическим веществом нижней юры, так и доюрскими породами. Выше по разрезу (интервал 2) с ухудшением коллекторских свойств падает газонасыщенность и обогатывается изотопный состав углерода метана за счет разбавления изотопно-тяжелого газа нижележащих отложений сингенетичным газом, продуцируемым менее зрелым органическим веществом вмещающих пород. Самый изотопно легкий газ

приурочен к интервалу 3 с самыми низкими газопоказаниями. Вероятно, здесь он представлен преимущественно сингенетичным метаном, генерированным рассеянным органическим веществом вмещающих пород. В следующем интервале 4 по мере улучшения коллекторских свойств растет газонасыщенность и происходит увеличение значений $\delta^{13}\text{C}$ метана. В этом интервале был получен приток газа, а в керне отчетливо прослеживается присутствие тяжелой биodeгразированной нефти. Вероятно, такое утяжеление изотопного состава углерода является результатом вклада вторичного микробиального метана, образовавшегося в результате жизнедеятельности бактерий метаногенов. Процесс метаногенеза всегда протекает параллельно биodeградации нефти в залежи и приводит к формированию газовой шапки сухого газа, $\delta^{13}\text{C}$ метана которого находится в интервале от -50 до -40‰ . Это явление прослеживается на месторождениях многих регионов в залежах с хорошими коллекторами, где пластовая температура ниже 70°C и отсутствует высокая минерализация пластовых вод (Oblasov et al., 2018). Следующий интервал 5 снова характеризуется плохими коллекторскими свойствами, низкой газонасыщенностью и пониженными значениями $\delta^{13}\text{C}$ метана и со значительной долей сингенетичного метана, как в интервале 3. В интервале 6 имеется хороший коллектор, откуда получен приток газа. Условия формирования изотопного состава углерода метана аналогичны интервалу 4.

Природа сеноманских газов

Несмотря на достаточно близкий компонентный состав газов сеноманских залежей, где на долю метана приходится более 95%, его изотопный состав углерода широко варьирует. Метан с наименее низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$ характерен для южной части Надым-Пурской нефтегазоносной области (-49‰ – -60‰), а также на Ямбургском (-50.8‰), Арктическом (-53.2‰), а также Уренгойском (до -60‰) месторождениях. Существенное увеличение значений $\delta^{13}\text{C}$ метана наблюдается в газах Тазовского (-41.0‰), Мессояхского (-38.3‰), Нейтинского (-38.3‰) и Пангодинского (-38.4‰) месторождений (Прасолов, 1990).

Большие различия в $\delta^{13}\text{C}$ метана (от -42 до -59‰) обнаружены в сеноманских залежах Уренгойского месторождения (Нестеров и др., 1981; Прасолов, 1990; Немченко-Ровенская и др., 2011). Предложены разные механизмы такой дифференциации: хроматографический эффект при миграции (Гаврилов и др., 1972; Соболева и др., 2019), изменение пластового давления (Зорькин и др., 1984) и др. По нашему мнению, наблюдаемые различия обусловлены прежде всего генети-

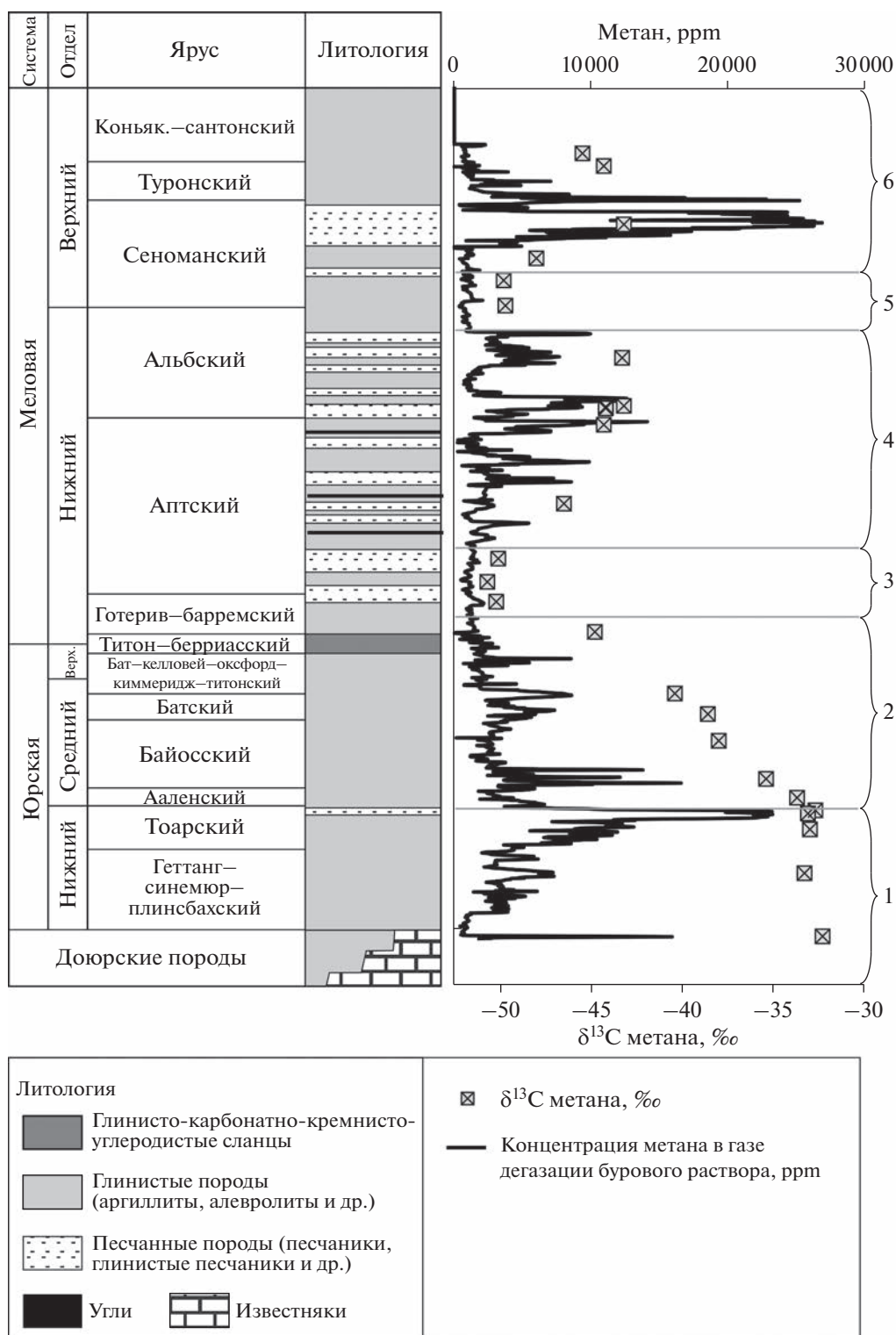


Рис. 9. Изменение содержания метана в газе дегазации бурового раствора и изотопного состава углерода метана в разрезе скважины “А”, пробуренной на севере Западной Сибири.

ческими особенностями продуцировавшего их органического вещества. Совершенно очевидно, что изотопный состав углерода метана, равный $-38...-40\text{‰}$, может иметь только газ, генерированный термически сильно преобразованным ор-

ганическим веществом добаженских отложений, которые в погруженных частях бассейна в настоящее время достигли катагенеза, соответствующего главной фазе газообразования (стадия “жирного” и стадия “сухого” газа в скважинах Тю-

Таблица 3. Природа флюидов различных комплексов севера Западной Сибири

Комплексы	Тип залежи, фазовое состояние	Природа флюида	
		Жидкая составляющая	Газовая составляющая
1. Апт-альт сеноман	Газовая	Б > ДБ	ГРГ > ДБ > Б
	Нефтегазовая	Б > ДБ	ГБД > ДБ > Б
	Газонефтяная	Б > ДБ	ГБД > ДБ > Б
2. Валанжин-н-апт	Нефтегазовая	Б > ДБ	ДБ > ГБД
	Газонефтяная	Б > ДБ	ГБД > ДБ
3. Берриас-валанжин (ачимовские отложения)	Нефтяные в околокритическом состоянии	Б > ДБ	ДБ > Б > ГБД
4. Ю ₁ –Ю ₃	Нефтяные в околокритическом состоянии	ДБ > Б	ДБ > Б
5. Ю ₄ –Ю ₁₅	Конденсатные	ДБ	ДБ

Примечания.

ГРГ — газы ранней генерации (первичные микробиальные),

ГБД — газы биodeградации (вторичные микробиальные),

Б — флюиды, генерированные органическим веществом баженновской свиты и ее стратиграфических аналогов,

ДБ — флюиды, генерированные органическим веществом добаженновских отложений (нижняя и средняя юры).

менская СГ-6, Ен-Яхинская СГ-7, Гыданская-130). В газонефтяных залежах и конденсатно-газовых (Байкаловское, Береговое, Бованенковское, Ванкорское, Восточно-Мессояхское, Лодочное, Русское, Тагульское, Салмановское, Северо-Комсомольское, Северо-Русское, Пеляткинское и др.) метан газовой шапки представлен в основном вторичным микробиальным газом ($\delta^{13}\text{C}$ метана = $-40\ldots-50\text{‰}$), но газ этих залежей не играет существенной роли в общем балансе запасов газа на изучаемой территории. Залежи с $\delta^{13}\text{C}$ метана менее -50‰ были образованы в результате аккумуляции газов ранней генерации (первичный микробиальный газ, рис. 8б) в результате преобразования углистого органического вещества аптальб-сеноманского комплекса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сведения о молекулярном и изотопном составе флюидов и распределении их залежей в пределах осадочного чехла показывают, что большинство из них полихронны и полигенны. На основе имеющейся на сегодня информации вклад различных источников в образование залежей севера можно представить следующим образом (табл. 3). Формирование состава их жидкой составляющей произошло в результате генерации углеводородов органическим веществом юрских отложений. При этом породы нижней и средней юры, с одной стороны, и породы баженновского горизонта в верхней юре с другой, давали существенно разную по составу и свойствам продукцию. Эти различия носят, прежде всего, генетический характер, т.е. унаследованы от органического вещества

нефтематеринской породы. Они обусловлены, как составом исходных биопродуцентов, так и условиями их фоссилизации (Гончаров, 1987). Помимо рассмотренных в работе молекулярных и изотопных параметров, флюиды баженновского горизонта обогащены серой, смолами и асфальтенами, но в них меньше парафинов; у них выше плотность и вязкость, но ниже температура застывания. Наоборот, флюиды, генерированные органическим веществом добаженновских отложений, содержат мало серы, смол и асфальтенов, но в них много парафинов; у них ниже плотность и вязкость. Поскольку по своей генетике и более высокой термической зрелости такое органическое вещество генерирует значительно больше газовой составляющей, то многие залежи находятся в околокритическом состоянии.

Породы нижней и средней юры с неморским (смешанным) органическим веществом также внесли значительный вклад в формирование газовой составляющей залежей севера Западной Сибири. Меловые отложения генерировали только “сухой” газ. Вероятно, именно они стали основным источником газа при образовании газовых залежей с изотопно-легким составом углерода метана.

Приведенные в таблице выводы в значительной мере носят экспертный характер, поскольку основаны на достаточной узкой выборке. Условия формирования залежей определяются конкретной геологической обстановкой на исследуемой территории. Поэтому эти выводы должны быть уточнены для каждого конкретного района с использованием предложенного нами подхода.

Использование результатов по изотопному составу углерода в совокупности с молекулярными параметрами позволяет оценить долю жидкой составляющей флюидов разного генетического типа при формировании той или иной залежи и уточнить пути и расстояние миграции к местам аккумуляции. Поэтому работы по бассейновому моделированию обязательно должны включать этап полноценных геохимических исследований, предусматривающий корреляцию флюидов в уже открытых залежах, с предполагаемыми нефтегазоматеринскими породами. Это позволит провести верификацию результатов бассейнового моделирования. Оценка вклада разных источников в формирование газовой составляющей также возможна, но только при условии отсутствия участия в процессе формирования залежи вторичных микробных газов (газы биодеградаций).

Авторы благодарят научного редактора В.С. Севастьянова и анонимных рецензентов за их ценные советы, которые помогли значительно улучшить статью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Астахов С.М. (2015) *Геореактор. Алгоритмы нефтегазообразования*. Ростов-на-Дону: Конттики, 256 с.
- Афанасенков А.П., Петров А.Л., Грайзер Э.М. (2018) Геохимическая характеристика и нефтегенерационный потенциал мезозойских отложений Гыданской и Енисей-Хатангской областей. *Геология нефти и газа*. (6), 109-127.
- Афанасенков А.П., Жеглова Т.П., Петров А.Л. (2019) Углеводороды-биомаркеры и изотопный состав углерода битумоидов и нефтей мезозойских отложений западной части Енисей-Хатангской нефтегазоносной области. *Георесурсы*. 21(1), 47-63.
- Багринцева К.И., Васильев В.Г., Ермаков В.И. (1968) Роль угленосных толщ в процессе генерации природного газа. *Геология нефти и газа*. (6), 7-11.
- Богоявленский В.И., Полякова И.Д. (2012) Перспективы нефтегазоносности больших глубин Южно-Карского региона. *Арктика: экология и экономика*. (3), 2-13.
- Боярских Г.К., Нестеров И.И., Ровнин Л.И., Ростовцев Н.Н., Эрвье Ю.Г. (1967) Условия формирования и закономерности размещения нефтяных и газовых месторождений Западно-Сибирской низменности. *Тр. ЗапСибНИГНИ "Закономерности размещения и условия формирования нефтяных и газовых месторождений в Западно-Сибирской низменности"*. Вып. № 3, 5-22.
- Васильев В.Г., Ермаков В.И., Лебедев В.С., Немченко Н.Н. и др. (1970) О происхождении природного газа месторождений севера Западно-Сибирской низменности. *Геология нефти и газа*. (4), 20-26.
- Великовский А.С., Саввина Я.Д., Темин Л.С. (1968) Происхождение газа месторождений севера Тюменской области по его составу. *Геология нефти и газа*. (2), 58-60.
- Воробьева Н.С., Земскова З.К., Пунанов В.Г., Русинова Г.В., Петров А.А. (1992) Биометки нефтей Западной Сибири. *Нефтехимия*. 32(5), 405-420.
- Гаврилов Е.Я., Журов Ю.А., Теплинский Г.И. (1972) О связи изотопного состава аргона и углерода в природных газах. *ДАН СССР*. 206(2), 448-451.
- Гончаров И.В., Лебедева (1985) Использование отношения пристана к фитану в практике геохимических исследований. *Геология нефти и газа*. (9), 46-53.
- Гончаров И.В. (1987) *Геохимия нефтей Западной Сибири*. М.: Недра, 181 с.
- Гончаров И.В., Крашин Д.И., Шпильман К.А. (1983) О природе нефтей и газов севера Тюменской области. *Геология нефти и газа*. (3), 34-38.
- Гончаров И.В., Носова С.В., Самойленко В.В. (2003) Генетические типы нефтей Томской области. *Материалы IV международной конференции "Химия нефти и газа"*. Томск, 10-14.
- Гончаров И.В., Самойленко В.В., Обласов Н.В., Носова С.В. (2004) Молекулярные параметры катагенеза органического вещества пород баженовской свиты Томской области. *Геология нефти и газа*. (5), 53-59.
- Гончаров И.В., Коробочкина В.Г., Обласов Н.В., Самойленко В.В. (2005) Природа углеводородных газов юго-востока Западной Сибири. *Геохимия*. (8), 892-898.
- Гончаров И.В., Кринин В.А., Самойленко В.В., Обласов Н.В., Фадеева С.В. (2009а) К вопросу о генерационном потенциале яновстанской свиты северо-востока Западной Сибири. *Материалы VII Международной конференции "Химия нефти и газа"*. Томск, 26-30.
- Гончаров И.В., Обласов Н.В., Сметанин А.В., Самойленко В.В., Фадеева С.В., Журова Е.Л. (2012) Генетические типы и природа флюидов углеводородных залежей юго-востока Западной Сибири. *Нефтяное хозяйство*. (11), 8-13.
- Гончаров И.В., Веклич М.А., Обласов Н.В., Фадеева С.В., Самойленко В.В., Жердева А.В., Кашапов Р.С., Смирнова Н.А. (2022) Молекулярный и изотопный состав углеводородов Севера Западной Сибири, как отражение их генезиса. *Материалы Всероссийской научной конференции "Успехи органической геохимии"*. Новосибирск, 62-65.
- Гурари Ф.Г., Конторович А.Э., Микуленко К.И., Трушков П.А., Фомичев А.С. (1967) *Условия формирования и закономерности размещения залежей нефти и газа в свете представлений о биогенном генезисе нефти (на примере Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна)*. Генезис нефти и газа: Доклады, представленные на Всесоюзное совещание по генезису нефти и газа. М.: Недра, 562-569.
- Дворецкий П.И., Гончаров В.С., Есиков А.Д., Теплинский Г.И., Ильченко В.П. (2000) *Изотопный состав природных газов севера Западной Сибири*. М.: Газпром, 80 с.
- Ермаков В.И., Лебедев В.С., Немченко Н.Н., Ровенская А.С., Грачев А.В. (1970) Изотопный состав углерода природных газов севера Западно-Сибирской низменности в связи с вопросом их генезиса. *ДАН СССР. Серия Геохимия*. 190(3), 683-686.
- Зорькин Л.М., Козлов В.Г., Крылова Т.А., Ерохин Т.Е. (1984а) Изотопный состав углерода метана свободных и воднорастворенных газов месторождений Уренгой и Медвежье. *ДАН СССР*. 276(5), 987-991.

- Зорькин Л.М., Старобинец И.С., Стадник Е.В. (1984б) *Геохимия природных газов нефтегазоносных бассейнов*. М.: Недра, 248 с.
- Кодина Л.А., Галимов Э.М. (1984) Формирование изотопного состава углерода органического вещества “гумусового” и “сапропелевого” типов в морских отложениях. *Геохимия*. (11), 1742-1756.
- Конторович А.Э., Бурштейн Л.М., Малышева Н.А., Сафронов П.И., Гуськов С.А., Ершов С.В., Казаненков В.А., Ким Н.С., Конторович В.А., Костырева Е.А., Меленевский В.Н., Лившиц В.Р., Поляков А.А., Скворцов М.Б. (2013а) Историко-геологическое моделирование процессов нафтидогенеза в мезозойско-кайнозойском осадочном бассейне Карского моря (бассейновое моделирование). *Геология и геофизика*. 54(8), 1179-1226.
- Конторович А.Э., Конторович В.А., Рыжкова С.В., Шурыгин Б.Н., Вакуленко Л.Г., Гайденобурова Е.А., Данилова В.П., Казаненков В.А., Ким Н.С., Костырева Е.А., Москвин В.И., Ян П.А. (2013б) Палеогеография Западно-Сибирского осадочного бассейна в юрском периоде. *Геология и геофизика*. 54(8), 972-1012.
- Конторович А.Э., Пономарева Е.В., Бурштейн Л.М., Глинских В.Н., Ким Н.С., Костырева Е.А., Павлова М.А., Родченко А.П., Ян П.А. (2018) Распределение органического вещества в породах баженовского горизонта (Западная Сибирь) *Геология и геофизика*. 59(3), 357-371.
- Ларичев А.И., Рязанова Т.А., Меленевский В.Н., Сухоручко В.И., Чуйкова Т.Э., Видик С.В., Соловьева Н.С. (2003) Органическая геохимия среднеюрско-нижнемелового разреза восточного борта Большехетской впадины. *Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений*. (11), 4-13.
- Лопатин Н.В., Емец Т.П. (1999а) Баженовская свита Западно-Сибирского бассейна: нефтегенерационные свойства и катагенетическая зрелость. *Геология, геофизика и разработка нефтяных месторождений*. (7), 2-28.
- Лопатин Н.В., Емец Т.П. (1999б) Нефтегенерационный свойства и катагенез глинистых пород мезозойско-пермских стратотипов, вскрытых Тюменской сверхглубокой скважиной СГ-6. *Геология, геофизика и разработка нефтяных месторождений*. (6), 9-19.
- Немченко Н.Н., Ровенская А.С. (1968) Углистое вещество как возможный источник газа при формировании газовых месторождений севера Тюменской области. *Геология и разведка газовых и газоконденсатных месторождений*. (1), 5159.
- Немченко Н.Н., Ровенская А.С., Шоэлл М. (1999) Происхождение природных газов гигантских газовых залежей севера Западной Сибири. *Геология нефти и газа*. (1-2), 45-56.
- Немченко-Ровенская А.С., Рыльков, А.В. Хафизов Ф.З., Севастьянов В.С., Коробейник Г.С., Немченко Т.Н. (2011) Геолого-геохимические показатели прогноза нефтегазоносности на больших глубинах севера Западной Сибири. *Недропользование XXI век*. (4), 30-35.
- Нестеров И.И., Шпильман К.А., Крашин Д.И., Ровенская А.С., Сынгаевский Е.Д. (1981) Прогноз типов залежей северных районов Западной Сибири по изотопному составу углерода газов. *Труды ЗапСибНИГНИ. Геологогеохимические условия формирования зон нефте-*
- и газонакопления в мезозойских отложениях Западной Сибири*. 166, 115-120.
- Прасолов Э.М. (1990) *Изотопная геохимия и происхождение природных газов*. Л.: Недра, 283 с.
- Рейтблат Е.А., Заночуев С.А., Гончаров И.В., Обласов Н.В., Ромашкин С.В., Ломухин А.Ю. (2021) Изучение дифференциации состава и свойств газа пласта Ач3-4 на Ново-Уренгойском лицензионном участке. *Газовая промышленность*. (12), 46-52.
- Родченко А.П. (2016) Геохимия органического вещества верхнеюрских отложений северо-востока Западной Сибири и генезис меловых нефтей региона. *Геология нефти и газа*. (6), 107-118.
- Рыжкова С.В., Бурштейн Л.М., Ершов С.В., Казаненков В.А., Конторович А.Э., Конторович В.А., Нехаев А.Ю., Никитенко Б.Л., Фомин М.А., Шурыгин Б.Н., Бейзель А.Л., Борисов Е.В., Золотова О.В., Калинина Л.М., Пономарева Е.В. (2018) Баженовский горизонт Западной Сибири: строение, корреляция и толщины. *Геология и геофизика*. 59(7), 1053-1074.
- Скоробогатов В.А., Строганов Л.В., Копеев В.Д. (2003) *Геологическое строение и газонефтеносность Ямала*. М.: ООО “Недра-Бизнесцентр”, 352 с.
- Скоробогатов В.А., Строганов Л.В. (2006) *Гыдан: геологическое строение, ресурсы углеводородов, будущее*. М.: ООО “Недра-Бизнесцентр”, 261 с.
- Соболева Е.В., Большакова М.А., Корнева Т.Н., Натитник И.М., Мальцев В.В., Санникова И.А., Сауткин Р.С. (2019) Влияние геолого-геохимических условий формирования залежей на состав и свойства углеводородных флюидов (на примере Бованенковского нефтегазоконденсатного месторождения). *Георесурсы*. 21(2), 190-202.
- Стасова О.Ф., Андрусевич В.Е. (1981) Типы нефтей и конденсатов в мезозойских отложениях севера Западно-Сибирской плиты. *Органическая геохимия мезозойских и палеозойских отложений Сибири. Сб. науч. тр. СНИИГГиМСа*. Вып. 288 (Под ред. Конторовича А.Э., Фомичева А.С.). Новосибирск: СНИИГГиМС, 29-36.
- Строганов Л.В. (1998) Геологические аспекты сохранности газов ранней генерации Западной Сибири. *Газовые ресурсы России, сборник научных трудов*. М.: ВНИИГаз, 70-76.
- Строганов Л.В. Скоробогатов В.А. (2004) *Газы ранней генерации Западной Сибири*. М.: Недра, 415 с.
- Ступакова А.В., Казанин Г.С., Иванов Г.И., Кирюхина Т.А., Курасов И.А., Мальцев В.В., Павлов С.П., Ульянов Г.В. (2014) Моделирование процессов образования углеводородов на территории Южно-Карской впадины. *Разведка и охрана недр*. (4), 47-51.
- Условия формирования и закономерности размещения месторождений нефти и газа: (На примере Зап.-Сиб. и др. эпигерцинских плит СССР)*. (1967) (Под ред. В.Д. Наливкина и К.А. Черникова) Ленинград: Недра, 1967. 296 с.
- Филиппов Ю.А., Давыдова И.В., Болдушевская Л.Н., Данилова В.П., Костырева Е.А., Фомин А.Н. (2006) Взаимосвязь материнских пород и нефтей в мезозойских отложениях северо-востока Западно-Сибирской плиты на основе изучения углеводородов-биомаркеров и катагенеза органического вещества. *Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений*. (5-6), 52-57.

- Фомин А.Н. (2011) Катагенез органического вещества и нефтегазоносность мезозойских и палеозойских отложений Западно-Сибирского мегабассейна. Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 331 с.
- Фурсенко Е.А., Бурухина А.И., Ким Н.С., Родченко А.П. (2021) Современные представления о геохимии органического вещества и нефтяных мезозойских отложений арктических районов Западной Сибири. *Геохимия*. **66**(12), 1077–1105.
- Behar F., Beaumont V., Penteado H.L. De B. (2001) Rock-Eval 6 technology: performances and developments. *Oil Gas Sci. Technol. — Rev. IFP*. **56**(2), 111–134.
- Bernard B., Brooks J.M., Sackett W.M. (1976). Natural gas seepage in the Gulf of Mexico. *arth Planet. Sci. Lett.* **31**, 48–54.
- Chakhmakhchev A., Sampei Y., Suzuki N. (1994) Geochemical characteristics of oils and source rocks in the Yamal peninsula, West Siberia, Russia. *Org. Geochem.* **22**(2), 311–322.
- Chung H.M., Gormly J.R., Squires R.M. (1988). Origin of gaseous hydrocarbons in subsurface environments: theoretical considerations of carbon isotope distribution. *Chem. Geol.* **71**, 97–104.
- Goncharov I.V., Oblasov N.V. (2015) Regularities of changes in fluid composition and properties in Vankor field pools: from light to heavy oil. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. **24**, 012039.
<https://doi.org/10.1088/1755-1315/24/1/012039>
- Goncharov I.V., Oblasov N.V., Samoilenko V.V. (2013). Effects of biodegradation on the oil composition in Vankor oil field. Abstract. In *The 26th International Meeting on Organic Geochemistry*. Costa Adeje, Tenerife, 1, 470–471.
- Goncharov I., Samoilenko V., Oblasov N., Fadeeva S. (2015) MDBT estimation ratio for transformation organic matter ratio in Bazhenov Formation of Western Siberia (Tomsk Oblast, Russia). *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. **24**, 012040.
<https://doi.org/10.1088/1755-1315/24/1/012040>
- Goncharov I.V., Veklich M.A., Samoilenko V.V., Oblasov N.V. (2015) Particularity of the Component and Isotopic Composition of Gases in Western and Eastern Siberia. In *The 27th International Meeting on Organic Geochemistry*. Prague, Abstract No. D0403.
- Goncharov I.V., Samoilenko V.V., van Graas G.W., Trushkov P.V., Oblasov N.V., Fadeeva S.V., Veklich M.A., Kashapov R.S., Sidorov D.A. (2021) Petroleum generation and migration in the southern Tyumen region, Western Siberia Basin, Russia. *Org. Geochem.* **152**, 104178.
- Fursenko E.A., Kim N.S. (2019) Geochemistry of Condensates of Maloyamal'skoe Field (Yamal Peninsula, Western Siberia). *Pet. Chem.* **59**(10), 1138–1146.
- Jarvie D., Claxton B., Henk F., Breyer J. (2001), Oil and shale gas from the Barnett Shale, Fort Worth Basin, Texas. *AAPG Bull.* **85**, A100.
- Katz B.J., Robison C.R., Chakhmakhchev A. (2003) Aspects of hydrocarbon charge of the petroleum system of the Yamal Peninsula, West Siberia basin. *Int. J. Coal Geol.* **54** (1–2), 155–164.
- Leushina E., Bulatov T., Kozlova E., Panchenko I., Voropaev A., Karamov T., Yermakov Ya., Bogdanovich N., Spasennykh M. (2021) Upper Jurassic–Lower Cretaceous Source Rocks in the North of Western Siberia: Comprehensive Geochemical Characterization and Reconstruction of Paleo-Sedimentation Conditions. *Geosciences*. **11**(8), 320.
- Liu Z., Moldowan J.M., Nemchenko-Rovenskaya A., Peters K.E. (2016) Oil families and mixed oil of the North–Central West Siberian basin, Russia. *AAPG Bull.* **100**(3), 319–343.
- Milkov A.V. (2010) Methanogenic biodegradation of petroleum in the West Siberia basin (Russia): significance for formation of giant Cenomanian gas pools. *AAPG Bull.* **94**(10), 1485–1541.
- Milkov A.V., Etiope G. (2018) Revised genetic diagrams for natural gases based on a global dataset of >20.000 samples. *Org. Geochem.* **125**, 109–120.
- Oblasov N.V., Goncharov I.V., Samoilenko V.V., van Graas G.W. (2018) Biodegradation in the Nkh 3–4 reservoir at Vankor Field (West Siberia Basin, Russia) is strongly controlled by rock properties. *Org. Geochem.* **119**, 36–49.
- Radke M. (1988) Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils. *Mar. Pet. Geol.* (5), 224–236.
- Shemin G., Deev E., Vernikovskiy V.A., Drachev S.S., Moskvina V., Vakulenko L., Pervukhina N., Sapyanik V. (2019) Jurassic paleogeography and sedimentation in the northern West Siberia and South Kara Sea, Russian Arctic and Subarctic. *Mar. Pet. Geol.* **104**, 286–312.
- Veklich M., Goncharov I., Zherdeva A., Oblasov N., Samoilenko V. (2021) Isotopic composition and nature of gases in the north of Western Siberia. Abstract. In *The 30th International Meeting on Organic Geochemistry*. Online, 2021, 1–2.
<https://doi.org/10.3997/2214-4609.202134156>
- Whiticar M.J. (1999). Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chem. Geol.* **161**, 291–314.

ГЕОХИМИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ – БИОМАРКЕРОВ И ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ДОМАНИКОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ТИМАНО-ПЕЧОРСКОГО БАССЕЙНА

© 2023 г. Д. А. Бушнев^а, *, Н. С. Бурдельная^а, М. А. Большакова^б

^аИнститут геологии им. академика Н.П. Юшкина ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, 167982 Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119234 Россия

*e-mail: boushnev@geo.komisc.ru

Поступила в редакцию 13.03.2022 г.

После доработки 09.09.2022 г.

Принята к публикации 09.09.2022 г.

Установлено, что средние значения коэффициентов по углеводородам-биомаркерам битумоидов доманиковых отложений и нефтей доманиково-турнейского комплекса совпадают. Это соотношение $C_{27}-C_{29}$ стеранов, отношение три-/пентацикланы, коэффициенты $2 \times C_{17}/C_{16} + C_{18}$ и $2 \times C_{28}/C_{26} + C_{28}$, рассчитанные по составу *n*-алканов. Ряд других показателей в нефтях несколько ниже, чем в битумоидах – это отношения Pr/Ph , $(Pr + Ph)/(n-C_{17} + n-C_{18})$, диа-/рег-стераны, отношение стераны/гопаны. Средние значения $\delta^{13}C$ по фракциям асфальтены, смолы, ароматические УВ, алифатические УВ нефтей доманикового генотипа и изученных битумоидов схожи. Углерод асфальтенов в нефтях обеднен ^{13}C по сравнению со смолами и ароматическими углеводородами, а в битумоидах – наоборот. В статье высказано предположение о неоднородном составе бактериальной флоры в осадках доманикового моря. В ряде мест, вероятно, доминировали виды с высокими концентрациями диплоптерола или гексафункциональных бактриогопанов, а не бактриогопантетрола.

Ключевые слова: доманиковые отложения, Тимано-Печорский бассейн, битумоид, углеводороды-биомаркеры, кероген, катагенез, изотопный состав углерода

DOI: 10.31857/S0016752523020036, EDN: CLDOOI

ВВЕДЕНИЕ

Доманиковые отложения Тимано-Печорского бассейна (ТПБ) являются одним из основных источников нефтей региона (Анищенко и др., 1984; Кирюхина и др., 1995, 2015; Данилевский и др., 2001; Баженова и др., 2008; Прищепа и др., 2011; Санникова и др., 2017). Эта нефтематеринская толща характеризуется высокой битуминозностью органического вещества (ОВ) пород (Гусева, Кирюхина, 1985; Неручев и др., 1986; Баженова и др., 2008; Кирюхина и др., 2013, 2015; Бушнев, 2002, 2009; Бушнев и др., 2021). Причем удивительно, что эта высокая битуминозность достигается уже на довольно низких стадиях термической зрелости (Бушнев и др., 2021). Нарастая до естественных максимумов к середине главной фазы нефтеобразования (ГФН), затем снижаясь вследствие эмиграции углеводородов (Баженова и др., 2008; Бушнев и др., 2021). Ранее были прослежены характеристики состава углеводородов-биомаркеров на разных этапах зрелости ОВ доманиковых отложений и показаны граничные значения биомаркерных коэффициентов, характерных

для битумоидов, достигших ГФН (Бушнев, Бурдельная, 2021; Бурдельная, Бушнев, 2021).

Изотопные исследования растворимого ОВ пород, нефтей дают дополнительные критерии для корреляции нефтей и нефтематеринского ОВ пород (Галимов, Фрик, 1984; Galimov, 2006; Камалеева и др., 2014; Бушнев, Бурдельная, 2015). Целью работы является комплексный анализ состава углеводородов-биомаркеров, генерационного потенциала ОВ и его изотопных особенностей для нефтематеринских пород доманиковых отложений ТПБ. Выяснение химических и изотопных критериев отнесения нефтей ТПБ к нефтям генетически связанным с отложениями доманика на основании данных о составе битумоида доманиковых отложений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Содержание органического углерода (C_{org}) определялось в нерастворимом в соляной кислоте остатке породы на “Экспресс-анализаторе на углерод АН-7529”.

Битумоид экстрагировался хлороформом в аппарате Сокслета в течение 40 ч. Элементарная сера удалялась из экстракта добавлением в приемник губчатой меди в процессе экстракции.

Фракционирование битумоида осуществлялось путем предварительно осаждения асфальтенов *n*-гексаном и последующего их удаления. Полученная мальтеновая фракция разделялась на аполярную (масла) и полярную (смолы) фракции на колонке с оксидом алюминия (Sigma-Aldrich) при элюировании 20% раствором дихлорметана в *n*-гексане и смесью дихлорметан-этанол (1/1), соответственно. Аполярная фракция разделялась на насыщенные и ароматические углеводороды (УВ) на колонке с силикагелем (Fluka) и силикагелем, импрегнированным 10% нитратом серебра, предварительно активированным при 150°C в течение 2.5 ч, при элюировании *n*-гексаном и бензолом соответственно. Фракция, содержащая насыщенные УВ, анализировалась методом газовой хроматографии (ГХ) и хромато-масс-спектрометрии (ХМС), фракция, содержащая ароматические УВ — методом ХМС.

Газохроматографический анализ выполнялся на приборе Кристалл-2000М. Колонка SPB-1, 30 м × 0.32 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0.25 мкм. Температура колонки программировалась от 110 до 300°C, со скоростью 5°C/мин. Температура инжектора и детектора 300°C.

Хромато-масс-спектрометрия выполнялась на приборе Shimadzu QP 2010 Ultra. Колонка HP-5, 30 м × 0.25 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0.1 мкм. Температура программировалась от 110 до 300°C, со скоростью 5°C/мин. Температура инжектора 300°C, интерфейса 250°C, ионного источника 200°C.

Исследования изотопного состава углерода (ИСУ) керогена, нефракционированного битумоида и его фракций производились с использованием масс-спектрометра Delta V Advantage (Thermo), сопряженного с элементным анализатором Flash EA. Погрешность измерений ИСУ составила 0.15‰. Оператор И.В. Смолева.

Пиролиз по методу Rock-Eval был проведен в лаборатории геохимии пластовых нефтей ОАО “ТомскНИПИнефть” Р.С. Кашаповым с использованием прибора Rock-Eval 6 Turbo.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Анализ углеводородов-биомаркеров

Наработка значительного материала по составу углеводородов-биомаркеров, входящих в состав битумоида, позволяет наметить подходы к получению достоверно усредненных данных по нефтематеринским характеристикам доманиковых отложений для целей корреляции их с нефтя-

ми ТПБ. Первая попытка поиска усредненных значений генетически значимых соотношений углеводородов-биомаркеров доманика была предпринята в работе (Бушнев и др., 2021). В данной работе нами приводятся данные по составу углеводородов-биомаркеров битумоида, полученные при усреднении значений биомаркерных коэффициентов образцов битуминозных пород среднего франа и, частично верхнего франа и фамена Тимано-Печорского бассейна (Бурдельная, Бушнев, 2021; Бушнев, 2002, 2009; Бушнев, Бурдельная, 2013, 2015, Бушнев и др., 2017а, 2021; Kotik et al., 2021; Котик и др., 2019). Локализация всех точек пробоотбора пород приведена на рис. 1. Общей характеристикой изученных проб битумоида доманика является принадлежность разрезов к общей линии трансформации органического вещества доманика при катагенезе по данным пиролиза Rock-Eval (рис. 2).

Геохимия нефтей Тимано-Печорского бассейна, включая данные о составе и распределении углеводородов-биомаркеров, была предметом многочисленных исследований (Бушнев и др., 2002, 2009, 2015, 2017, 2021; Баженова и др., 2008; Кирюхина и др., 2013, 2015). Были выделены геохимические группы нефтей, генетически связанных с ОВ отложений доманика (Бушнев и др., 2017b). Ранее выделялось пять групп нефтей из верхнедевонских отложений, третья, четвертая и пятая представляют собой варианты “доманиковой” нефти, а первая и вторая группы нефтей имеют состав углеводородов-биомаркеров, не позволяющий определить генотип данных нефтей как доманиковый (Бушнев и др., 2017b). Представим здесь усредненные данные по составу углеводородов-биомаркеров нефтей третьей, четвертой и пятой групп (Бушнев и др., 2017b), т.е., собственно, доманиковых (табл. 1).

Данные о составе углеводородов-биомаркеров доманиковых нефтей и битумоидов из пород доманиково-турнейского комплекса представлены в таблице. Приводятся усредненные данные для 29 проб нефти и 37 проб битумоида, по всем изученным пробам были получены данные о составе *n*-алканов, изопренанов, стерановых и гопановых углеводородов. Самым информативным показателем, отражающим вклад различных групп продуцентов в состав исходной биоты, является распределение стеранов состава C_{27} — C_{29} . Есть различные варианты диагностических полей в треугольных диаграммах (Huang, Meinschein, 1979; Peters et al., 2005). Усредненные значения распределения C_{27} — C_{29} стеранов в битумоидах доманиковых пород и нефтях доманиковых генотипов практически неотличимы друг от друга, так как совпадают с точностью до процента (табл. 1).

Отношение трициклических терпанов к пентациклическим зависит от ряда факторов (van

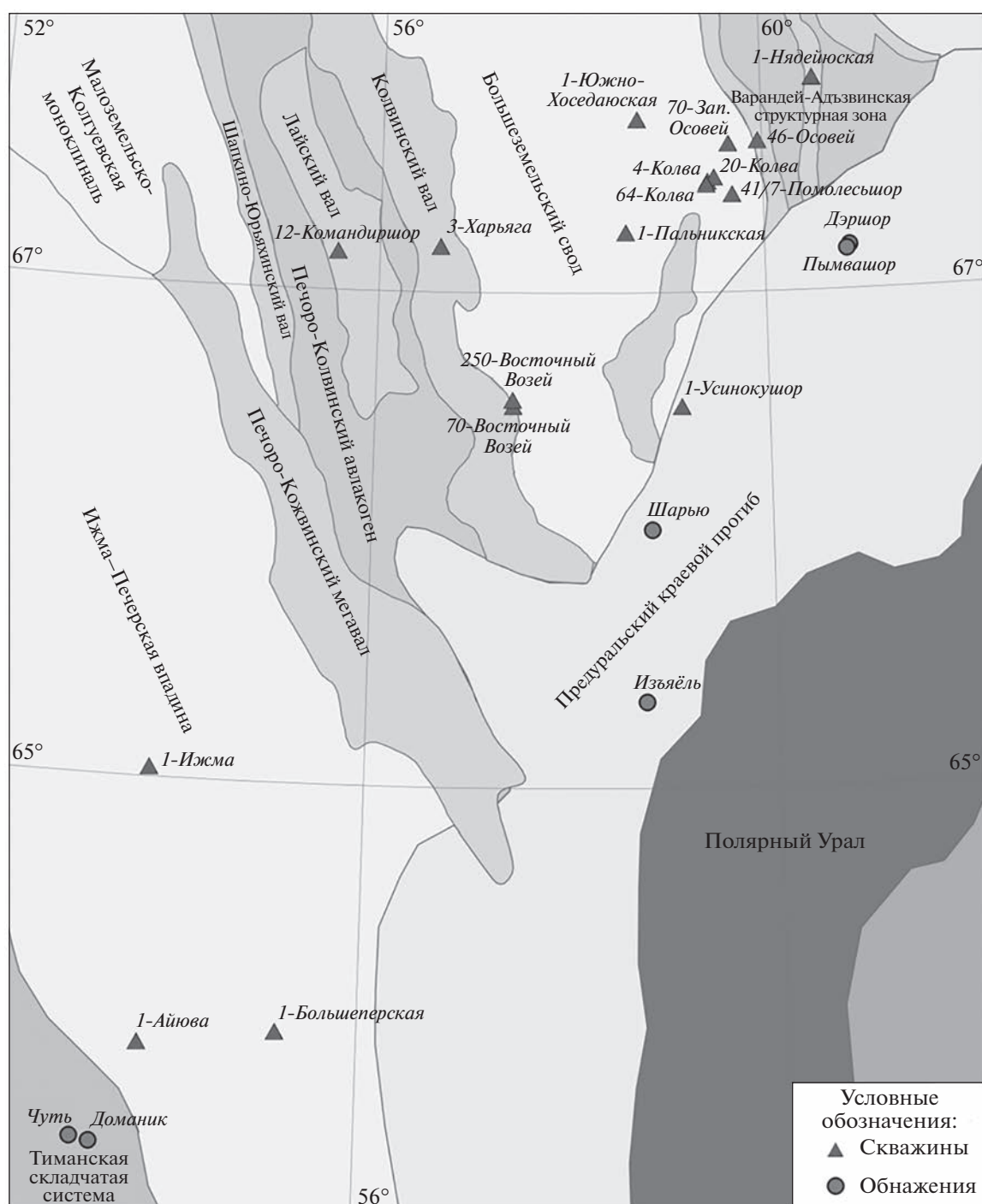


Рис. 1. Расположение скважин и обнажений для исследования ОВ проб пород на территории Тимано-Печорского бассейна.

Graas, 1990; Peters, Moldowan, 1993). Проведенные нами усреднения для нефтей доманиково-турнейского комплекса и ОВ доманикитов свидетельствуют о хорошей сходимости. При этом, разброс значений отношения три-/пентацикланы и для нефтей и для ОВ довольно велик, что отражает вариативность условий накопления ОВ

доманиковых пород. Последний фактор обязательно следует учитывать при проведении корреляции в системе ОВ пород–нефть.

Отношение стераны/гопаны, в большей мере контролируется условиями фоссилизации, чем составом исходного ОВ, так как определяется соотношением остатков прокариот и эукариот, то есть

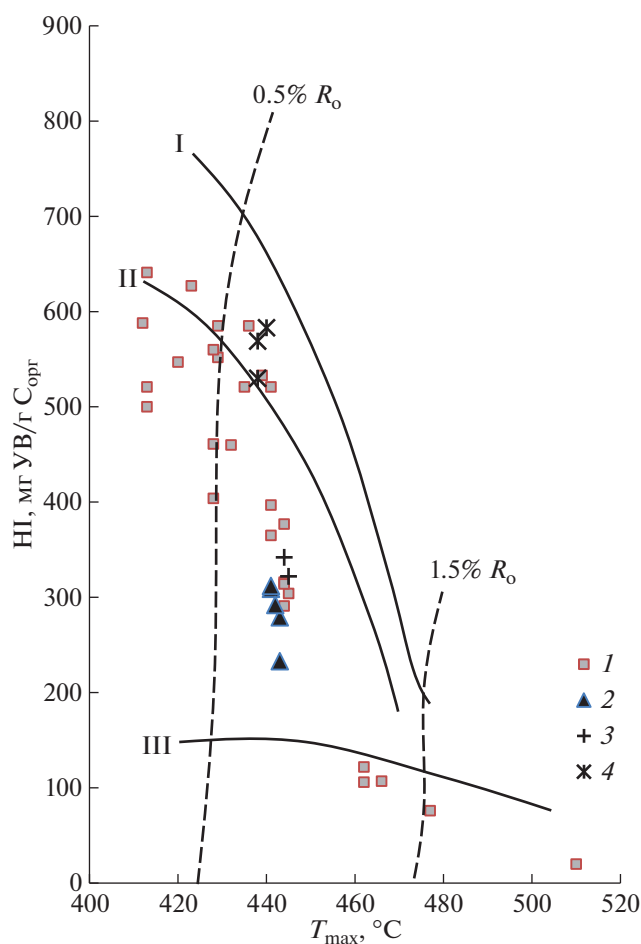


Рис. 2. Зависимость показателя HI от $T_{\max}$ по данным пиролиза Rock-Eval. 1 — ранее опубликованные данные по породам доманика (Бушнев и др., 2017b), 2 — пробы из скв. 1-Большеперская, 3 — из скв. 1-Пальникская, 4 — из скв. 1-Южно-Хоседаюская.

степенью бактериальной переработки исходного ОВ в осадке (Connan et al., 1986; Moldowan et al., 1985). Исходя из средних значений отношения стераны/гопаны для выборки нефтей и для выборки битумоидов понятно, что умеренная диagenетическая переработка ОВ характерна для пород доманика и находит отражение в составе генерируемых этим органическим веществом нефтей. Для ОВ пород средняя величина отношения стераны/гопаны выше, чем в среднем для изученных нефтей.

Величина отношения диастераны/регулярные стераны в среднем для нефтей доманикового генотипа составляет 0.58, а для битумоидов — 0.92. Считается, что содержание диастеранов или, по-другому, перегруппированных стеранов зависит от литологического состава пород, где происходит преобразование ОВ (Sieskind et al., 1979). При повышенном содержании каталитически активных глинистых минералов перегруппировка сте-

роидного углеродного скелета с миграцией метильных заместителей идет активнее. Кроме того, отношение диа-/рег-стераны зависит от катагенеза и имеет тенденцию к росту при термическом созревании (Siefert, Moldowan, 1978; Peters et al., 2005).

Значения отношения пристан/фитан (Pr/Ph) для нефти доманикового генотипа в среднем составляет 1.44, а в среднем по выборке исследованных битумоидов превышает 2. Данный показатель отражает окислительно-восстановительный потенциал среды раннего диагенеза (Peters et al., 2005). В небольших пределах он также увеличивается при термическом созревании ОВ, как это следует из результатов лабораторного моделирования (Koortmans et al., 1998; Бушнев, 2013). Ранее отмечалось, что для пород верхнедевонских отложений ТПБ встречаются образцы битумоида с очень высокими значениями Pr/Ph (Бушнев и др., 2017a), это отражено в таблице. Вероятно, что на зафиксированную разницу величины Pr/Ph нефтей и битумоидов влияют и фактор качества ОВ — битумоид с более низкими значениями Pr/Ph дает больше нефтяных углеводородов, так и фактор катагенеза, влияющий на показатели ОВ после отделения миграционноспособного битумоида. Отношение изопреноидных алканов к нормальным, выраженное через принятый в отечественной литературе коэффициент K_i равный $Pr + Ph / C_{17} + C_{18}$ и в нефтях доманикового генотипа и в соответствующих битумоидах высокий. С данным коэффициентом ситуация противоположная отношению Pr/Ph. Дело в том, что K_i достоверно снижается с ростом термической зрелости (Connan, Cassow, 1980). Вероятно, что породы верхнедевонского комплекса, битумоид которых имеет повышенное значение отношений Pr/Ph и K_i , принимают относительно меньшее участие в формировании фактической нефтеносности.

Показатели, отражающие соотношение нечетных *n*-алканов к четным, такие как $2 \times C_{17}/C_{16} + C_{18}$ и $2 \times C_{27}/C_{26} + C_{28}$ в своих средних значениях для нефтей и битумоидов пород совпадают, либо незначительно отличаются. Первый показатель в основном отражает вклад водорослевого ОВ, для которого характерно доминирование углеводорода C_{17} . Его незначительное доминирование связано с небольшим, но характерным влиянием соответствующей биоты. Значения второго показателя скорее позволяет утверждать, что вклад терригенного ОВ в породы доманика отсутствует.

Сравнение показателей зрелости для ОВ и нефтей бассейна в целом представляется неполностью корректным. Дело в том, что породы, взятые для исследования, содержат, в том числе и незрелое ОВ. Ранее (Бушнев и др., 2021) для ОВ доманиковых отложений были предложены критерии отнесения пород доманика к зрелым, достигшим

Таблица 1. Характеристика углеводородов-биомаркеров нефтей верхнедевонского комплекса доманикового генотипа (Бушнев и др., 2017b) и битумоидов из пород верхнедевонских отложений. Среднее/минимальное-максимальное значения

Показатель	В нефтях (29 проб)	В битумоидах (37 проб)
Pr/Ph	1.44/1.06–2.30	2.14/0.87–5.20
Pr + Ph/C ₁₇ + C ₁₈	0.87/0.34–1.73	1.25/0.16–3.17
2*C ₁₇ /C ₁₆ + C ₁₈	1.06/1.01–1.20	1.12/1.01–1.45
2*C ₂₇ /C ₂₆ + C ₂₈	0.90/0.77–1.00	0.88/0.62–1.38
22S/22S + R	0.57/0.51–0.60	0.55/0.41–0.62
20S/20S + R	0.43/0.35–0.49	0.38/0.14–0.51
22S/22S + R C ₃₂	0.61/0.58–0.66	0.55/0.35–0.66
βα, % C ₃₀	8.09/5.37–10.12	11.05/4.26–24.57
αββ/αββ + ααα	0.58/0.48–0.66	0.46/0.20–0.66
C ₂₇ , %	35/30–38	34/26–43
C ₂₈ , %	18/16–21	17/12–22
C ₂₉ , %	47/44–50	48/42–58
Ts/Tm	0.85/0.37–2.89	1.63/0.04–4.12
три/пента	0.19/0.07–0.40	0.16/0.05–0.57
стераны/гопаны	0.24/0.08–0.40	0.37/0.08–1.37
C ₂₃ /C ₂₄	1.64/1.22–2.19	2.12/1.22–4.07
Диа-/рег-стераны	0.58/0.35–1.21	0.92/0.08–2.40

ГФН. Значения показателей зрелого доманика следующие: отношение 20S/20S + R для ααα стеранов состава C₂₉ ≥ 0.40; соотношение αββ/ααα + αββ для стеранов состава C₂₉ ≥ 0.50; значение отношения βα/αβ + βα для гопанов состава C₃₀ (доля моретана, %) ≤ 0.10; отношение Ts/Tm ≥ 0.70. Из таблицы следует, что для исследований отбирались породы содержащие как незрелое, так и зрелое ОВ. При этом среди исследованных битумоидов в коллекции представлены образцы, содержащие ОВ, характеризующееся большей степенью термической зрелости по сравнению с нефтями, имеющими самые высокие показатели катагенеза по биомаркерным показателям. Отсюда очевидно, что генерация нефти в отложениях доманика приурочена к вполне определенному уровню термической зрелости и завершается еще при относительно умеренных грациях катагенеза.

Обобщая сделанные наблюдения, относящиеся к сопоставлению ряда геохимических показателей для нефтей доманикового генотипа и битумоидов пород отложений доманика, можно сказать, что некоторые показатели очевидным образом наследуются нефтью без существенных искажений по сравнению с исходным ОВ. Это распределение стеранов C₂₇:C₂₈:C₂₉, это распределение *n*-алканов и это отношение трициклических терпанов к пентациклическим. Эти показатели в дальнейших работах по доманику можно расценивать как прямые признаки участия пород с соответствующими значениями в формировании фактической нефтеносности. В то же время ряд показателей имеют закономерное в своих

средних значениях отличие для нефтей и битумоида нефтематеринских пород. Для битумоидов пород с такими — отличными от средних для нефтей доманика значениями коэффициентов Pr/Ph, Pr + Ph/C₁₇ + C₁₈, диа-/рег-стераны формируется понимание, что повышенное значение таких показателей не является основанием для исключения конкретных изучаемых пород из нефтематеринских, определяющих фактическую нефтеносность заданной территории.

Особенности состава углеводородов ряда гопана

Продолжающееся изучение состава битумоида из пород доманиковых отложений приводит к пониманию широкой вариативности состава углеводородов-биомаркеров, характерных для типичных по значениям C_{орг}, битуминозности, пиролическим характеристикам разностей. То есть высокобитуминозные, нефтематеринские породы данной толщи, участвующие в фактическом нефтеобразовании, могли накапливаться при определенной изменчивости состава исходного органического вещества. Проиллюстрируем сказанное данными по составу углеводородов гопанового ряда, битумоида доманиковых пород, относящихся к единому тренду преобразования органического вещества доманика по данным пиролиза Rock-Eval и включенных нами во все выборки для усреднения. Скважина 1-Большеперская, пробуренная в Ижма-Печорской впадине, вскрывает разрез верхнего девона несколько во-

сточнее Тиманских стратотипических разрезов (рис. 1). Зрелость ОВ, судя по данным пиролиза Rock-Eval выше, чем в обнажениях по pp. Чуть и Доманик, а также в расположенной западнее скважине 1-Айювинская (рис. 2).

Распределение пентациклических тритерпанов в битумоиде скважины 1-Большеперская довольно необычное. Здесь можно отметить две видимые особенности. Во-первых, пик $\alpha\beta$ гопана состава C_{30} очень интенсивен (рис. 3). Во-вторых, пик, рядом с норгопаном, идентифицируемый как $C_{29}Ts$, практически соответствует ему по высоте. $C_{29}Ts$, т.е. $18\alpha(H)-17\alpha$ -метил-28,30-диноргопан, впервые был идентифицирован (Moldowan et al., 1991). Тогда образование данного углеводорода связали с перегруппировкой предшественников регулярного строения при кислотном катализе на глинах. Позже (Farrimond, Telnæs, 1996) было показано, что $C_{29}Ts$ не коррелирует с другими перегруппированными диагопанами, а значит, может иметь отдельный биохимический предшественник, например, диплоптерол. Состав последнего соединения гопаноидного строения C_{30} . Поэтому доминирование C_{30} $\alpha\beta$ гопана совместно с $C_{29}Ts$ вполне логично и позволяет принять в качестве рабочей гипотезы относительное доминирование диплоптерола в исходном ОВ по сравнению с обычным бактериогопантетролом в скв. 1-Большеперская. Интерпретация осложняется тем, что $C_{29}Ts$ по отношению к норгопану (C_{29} $\alpha\beta$) растет с увеличением термической зрелости (Peters et al., 2005). В нашем случае катагенез ОВ изучаемого разреза неотличим от других ранее исследованных образцов доманика из ГФН.

Диплоптерол распространен во многих, если не во всех прокариотах наряду с бактериогопантетролом (Hanisch et al., 2003; Rohmer et al., 1984). Соответственно, это неспецифичный биомаркер бактериальной биомассы, тем более что он также характерен для простейших, грибов, цианобактерий. Тем не менее, зафиксированные в битумоиде 1-Большеперской отличия в распределении тритерпанов от обычного для доманика их распределения могут свидетельствовать об изменениях в составе исходной биоты в разрезах восточнее стратотипических Тиманских (pp. Чуть, Доманик, рис. 1). Для выявления возможных случаев доминирования гопана C_{30} , мы вводим коэффициент $C_{30}/(C_{29} + C_{31})$. Его значения в большинстве изученных ранее разрезов доманика менее единицы. В 1-Большеперской 1.15–1.30, также повышенные значения данного коэффициента увеличены над фоном в разрезе Дэршор, 1-Ижма и 1-Пальникская (рис. 3). Исследования (Farrimond et al., 2000) свидетельствуют о том, что в ряде озерных осадков среди гопаноидных липидов доминируют гекса-

функциональные производные, в большей мере, чем бактериогопантетрол склонные к дальнейшему укорочению боковой цепи с образованием C_{30} гопана. При любом источнике гопана состава C_{30} — либо диплоптерола состава C_{30} , либо гексафункциональных гопаноидов состава C_{35} вывод о том, что распределение гопанов в скважинах 1-Большеперская, 1-Ижма и 1-Пальникская, разрезе руч. Дэршор необычно и отражает смену бактериальной биоты остается неизменным.

Изотопный состав углерода в битумоиде и керогене из доманиковых пород ТПБ

ИСУ керогена. Всего исследовано 48 образцов керогена, относящихся к доманиковым отложениям среднего франа и ряду доманикитов франфаменских отложений (табл. 2). Для анализа встречаемости значений была построена соответствующая гистограмма (рис. 4). Значения $\delta^{13}C$ керогена доманика изменяются в довольно широких пределах и варьируют от -30.1 до -26.7‰ . Большая часть изученной выборки образцов керогена имеет относительно легкий изотопный состав углерода. Значения $\delta^{13}C$ керогенов этой группы изменяются от -30.0 до -28.5‰ , т.е. принадлежат узкому диапазону, не превышающим 1.5‰ $\delta^{13}C$. Из рисунка очевидно, что отсутствует и группа образцов, имеющих $\delta^{13}C$ выше -28.0‰ , не относящихся к группе “легких” и, вероятно, представляющих собой либо крыло модального распределения значений $\delta^{13}C$, либо отдельную моду на частотном графике. Для уточнения нашего представления о распределении значений $\delta^{13}C$ в керогене доманика был построен следующий график (рис. 5), представляющий собой гистограмму встречаемости значений $\delta^{13}C$ по местонахождениям доманика, а не по единичным образцам. Как и в работе (Бушнев и др., 2021), при усреднении производилась оценка разброса значений $\delta^{13}C$ внутри местонахождения. В случае очевидного присутствия двух или трех наборов значений $\delta^{13}C$ для одного местонахождения в результирующий график попадали 2 или 3 точки, отвечающие одному местонахождению. Полученный результат подтверждает основную моду значений $\delta^{13}C$ керогена в интервале от -30.0 до -28.5‰ . Согласно рис. 5, выделение небольшой моды, отвечающей изотопному составу углерода со значениями $\delta^{13}C$ керогена от -28.0 до -27.5‰ , является несколько более уверенным, чем по единичным образцам.

ИСУ битумоида. Проведем такой же анализ встречаемости значений $\delta^{13}C$ в 63 образцах битумоида (табл. 2, рис. 4). Из приведенных данных следует, что вариативность изотопного состава углерода битумоида доманиковых отложений вы-

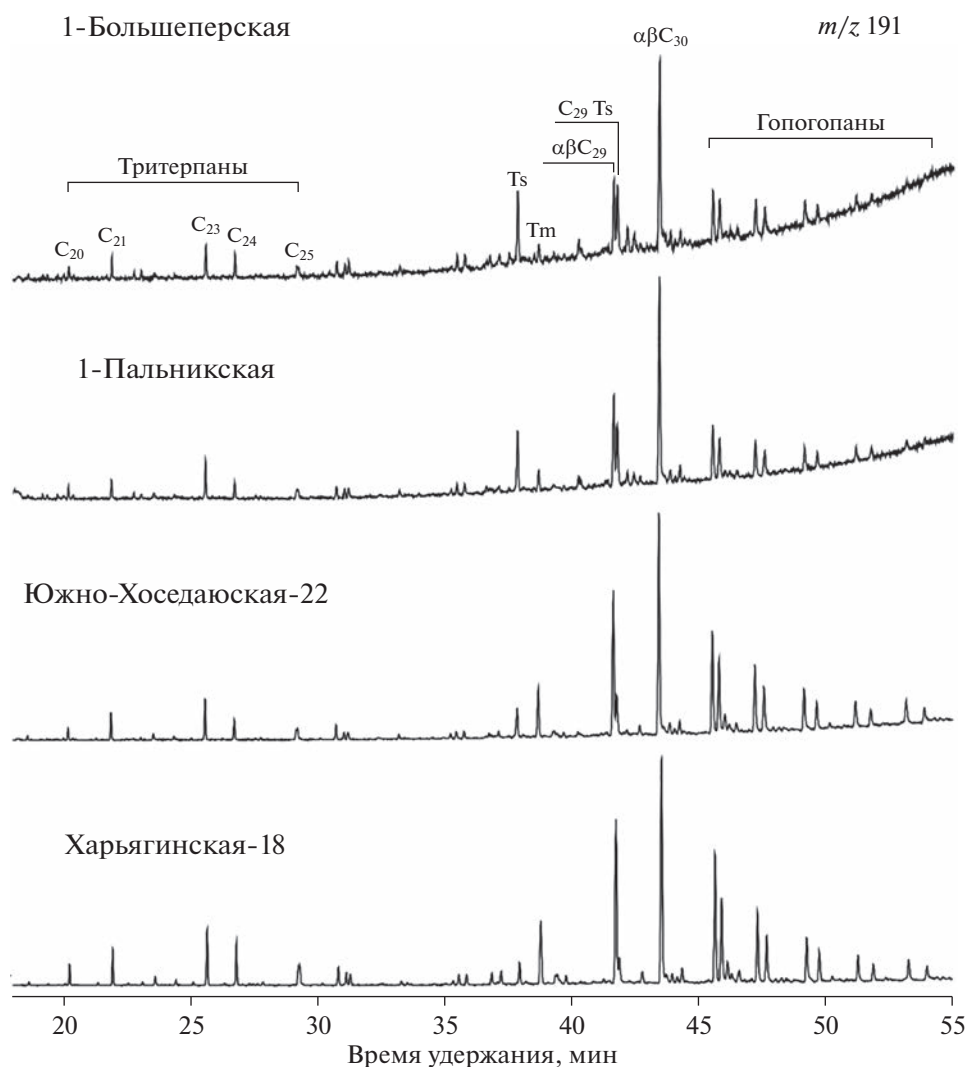


Рис. 3. Масс-хроматограммы фракций насыщенных углеводородов битумоида, построенные по иону с $m/z = 191$. 1-Большеперская и 1-Пальникская – высокий пик $\alpha\beta$ гопана состава C_{30} , 22-Южно-Хоседаюская и 18-Харьгинская – распределение гопанов типичное для основной части исследованных битумоидов.

ше, чем у керогена. Отчасти несоответствие может объясняться меньшим числом изотопных анализов керогена по сравнению с битумоидом. Второе отличие характера распределения значений $\delta^{13}C$ битумоида от керогена состоит в отсутствии четкой моды характеристичных значений. Распределение в целом выглядит скорее широким мономодальным. При частотном анализе по местонахождениям битумоида можно условно говорить о выявлении двух основных максимумов (рис. 5). Первый максимум соответствует интервалу значений $-30.5\ldots-29.5\text{‰}$ $\delta^{13}C$, где битумоид относительно обеднен ^{13}C , а второй интервалу значений $-29.0\ldots-28.0\text{‰}$, где битумоид относительно обогащен ^{13}C .

ИСУ фракций органического вещества пород и нефтей. В табл. 2 приведены средние значения из-

меренных величин $\delta^{13}C$ для изученных выборок керогена, битумоида и его фракций, а также фракций нефтей доманикового генотипа. ИСУ асфальтенов, смол, ароматической и алифатической фракций, выделенных из битумоида пород и нефтей доманикового генотипа ТПБ в своих средних для изученной выборки значениях $\delta^{13}C$ оказывается весьма близким. Средние значения $\delta^{13}C$ асфальтенов, смол, фракций ароматических и алифатических углеводородов битумоида отличаются от значений соответствующих фракций нефти на $0.2\text{--}0.3\text{‰}$. Среди фракций битумоида наиболее высокое содержание изотопа ^{13}C оказывается характерным также для фракции асфальтенов. В среднем углерод асфальтенов нефти содержит меньше тяжелого изотопа по сравнению углеродом смол и ароматических углеводородов.

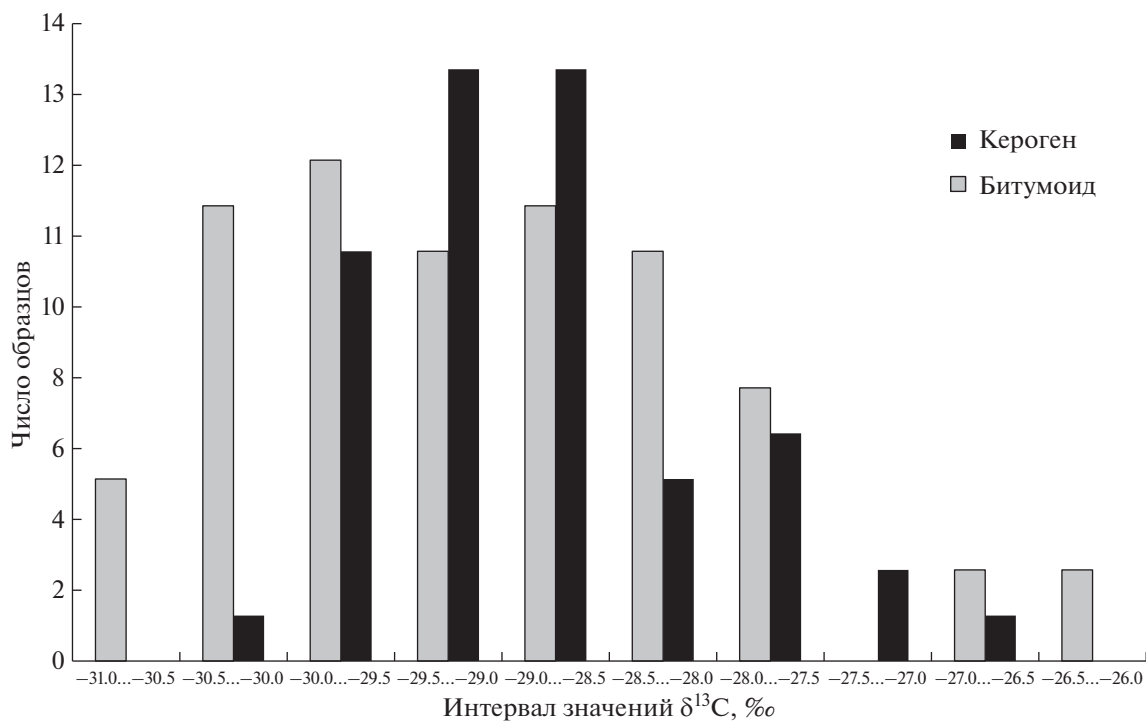


Рис. 4. Встречаемость значений $\delta^{13}\text{C}$ в исследованных пробах керогена и битумоида ТПБ.

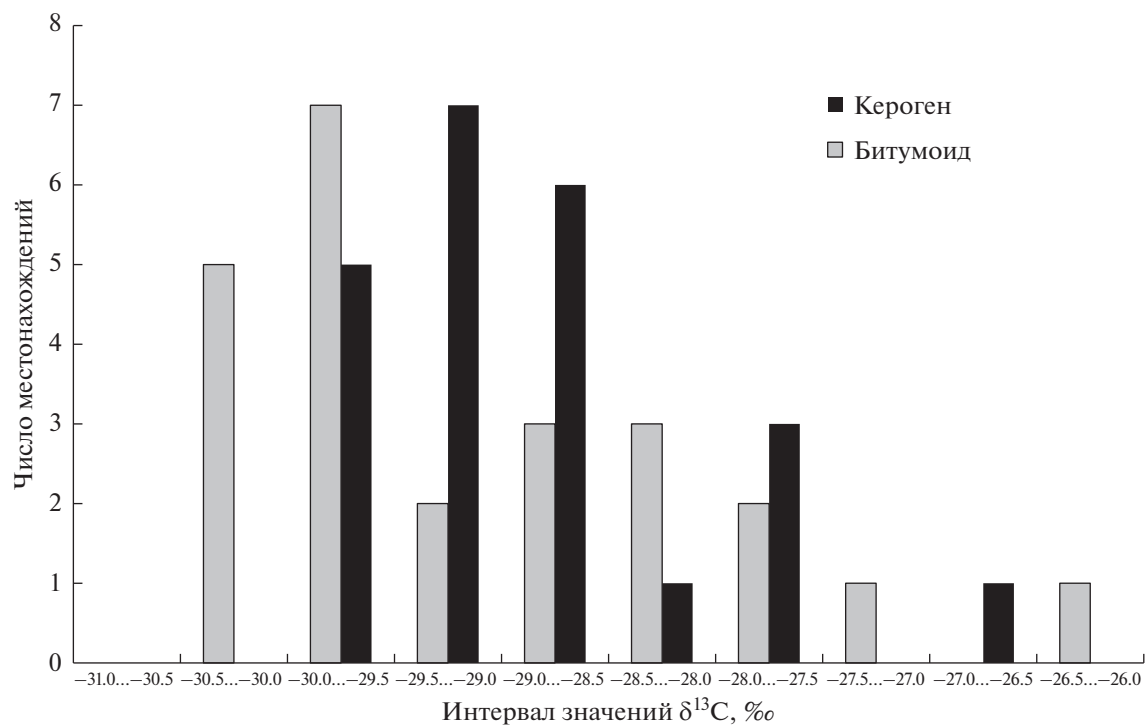


Рис. 5. Встречаемость значений $\delta^{13}\text{C}$ керогена и битумоидов в исследованных местонахождениях.

Таблица 2. Изотопный состав углерода органического вещества пород и нефтей

Фракция органического вещества пород или нефти	Среднее значение $\delta^{13}\text{C}$, ‰	Минимум-максимум $\delta^{13}\text{C}$, ‰ (число измерений)
Органическое вещество пород		
Кероген	-28.9 ± 0.76	$-30.1...-26.7$ (48)
Нефракционированный битумоид	-29.1 ± 1.06	$-30.9...-26.4$ (63)
Асфальтены	-28.9 ± 0.78	$-30.5...-27.5$ (37)
Смолы	-29.2 ± 0.86	$-30.7...-26.9$ (38)
Ароматические УВ	-29.4 ± 0.94	$-30.9...-27.5$ (38)
Насыщенные УВ	-30.0 ± 0.73	$-31.2...-28.2$ (38)
Нефть		
Асфальтены	-29.2 ± 0.38	$-30.1...-28.3$ (29)
Смолы	-28.9 ± 0.42	$-29.6...-28.2$ (29)
Ароматические УВ	-29.1 ± 0.53	$-30.0...-28.3$ (29)
Насыщенные УВ	-30.2 ± 0.29	$-30.7...-29.6$ (29)

Важно отметить, что в изученной выборке нефтей доманикового генотипа наблюдается более узкий по сравнению с битумоидом интервал значений $\delta^{13}\text{C}$, характерный для отдельных фракций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные новые данные о составе углеводородов-биомаркеров в битумоидах пород доманика ТПБ позволили высказать предположение о вариативности состава микробиальной микрофлоры в разных частях палеобассейна. Доминирование $\alpha\beta$ гопана состава C_{30} над C_{29} и C_{31} может являться признаком повышенного вклада диплоптерола – гопаноида состава C_{30} , либо гексафункциональных бактериогопанов состава C_{35} , также дающих повышенный выход углеводородов состава C_{30} .

Анализ данных об изотопном составе углерода керогена и битумоида из верхнедевонских отложений ТПБ свидетельствует о возможном бимодальном, либо ассиметричном распределении значений $\delta^{13}\text{C}$, которое более выражено в случае битумоида. Основная часть выборки исследованных образцов керогена характеризуется значениями $\delta^{13}\text{C}$ в интервале $-30.0...-28.5\text{‰}$ при небольшом максимуме от $-28.0...-27.5\text{‰}$. Для изученных образцов битумоида наиболее характерен интервал значений $\delta^{13}\text{C}$ $-30.5...-29.5\text{‰}$, подчиненное значение имеет интервал $-29.0...-28.0\text{‰}$. Средние изотопные отношения $\delta^{13}\text{C}$ отдельных фракций битумоида – асфальтенов, смол, ароматических и алифатических углеводородов незначительно (на $0.2-0.3\text{‰}$) отличаются от соответствующих средних значений $\delta^{13}\text{C}$ изученных неф-

тей доманикового генотипа. Для битумоида оказалось характерным повышенное содержание изотопа ^{13}C в асфальтенах, по сравнению с другими фракциями. Это отличает углерод асфальтенов битумоида от углерода асфальтенов нефти.

На основании усреднения значительного массива данных о составе углеводородов битумоида верхнедевонских отложений и нефтей доманиково-турнейского комплекса удалось оценить применимость ряда биомаркерных коэффициентов для целей корреляции в системе ОВ пород – нефть. Наиболее совпадающие средние были получены для распределения стерановых УВ $\text{C}_{27}-\text{C}_{28}-\text{C}_{29}$. Здесь отличия среднего для битумоида и нефти не превышает 1%, что позволяет говорить о характеристичном для доманиковых нефтей Тимано-Печоры их соотношении как 35 : 18 : 47. Также неотличимы средние для битумоида и нефтей величины отношения три-/пентацикланы. Хорошее соответствие между битумоидами и нефтями наблюдается по таким показателям по *n*-алканам как $2 \times \text{C}_{17}/\text{C}_{16} + \text{C}_{18}$ и $2 \times \text{C}_{27}/\text{C}_{26} + \text{C}_{28}$. Ряд других коэффициентов, считающихся генетически значимыми, в среднем по исследованной выборке нефтей отличаются от своих средних значений в битумоидах. Это такие показатели как диа-/регстераны, соотношение стераны/гопаны, отношение Pr/Ph . Проведенный анализ позволяет уточнить применимость исследованных биомаркерных коэффициентов при региональных работах в Тимано-Печорском осадочном бассейне.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Анищенко Л.А., Данилевский С.А., Трифачев Ю.М. и др. (1984) Отчет по теме: “Изучение геохимических закономерностей размещения крупных зон нефтегазообразования в Тимано-Печорской провинции. ТПО ВНИГРИ, г. Ухта (фонды УНГ, инв. № 10128).
- Баженова Т.К., Шиманский В.К., Васильева В.Ф., Шапиро А.И. Яковлева (Гембицкая) Л.А., Климова Л.И. (2008) Органическая геохимия Тимано-Печорского бассейна. СПб.: ВНИГРИ, 164 с.
- Бурдельная Н.С., Бушнев Д.А. (2021) Новый показатель зрелости в органическом веществе доманиковых отложений. *Геология и геофизика*. 2, 187–196.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Валяева О.В., Деревесникова А.А. (2017b) Геохимия нефтей позднего девона Тимано-Печорского бассейна. *Геология и геофизика*. 58 (3–4), 410–422.
- Бушнев Д.А. (2009) Органическое вещество Ухтинского доманика. *ДАН*. 426(4), 516–519.
- Бушнев Д.А. (2002) Особенности состава биомаркеров битумоида и продуктов пиролиза керогена отложений верхнего девона Печорского бассейна. *Нефтехимия*. 42(5), 325–339.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. (2013) Моделирование процесса нефтеобразования углеродистым сланцем доманика. *Нефтехимия*. 53(3), 163–170.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. (2015) Нефти и органическое вещество позднедевонских отложений Тимано-

- Печорского бассейна, сопоставление по молекулярным и изотопным данным. *Нефтехимия*. **55**(5), 375-382.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Журавлев А.В. (2017а) Органическое вещество верхнедевонских отложений гряды Чернышева. *Геохимия*. (6), 527-538.
- Bushnev D.A., Burdel'naya N.S., Zhuravlev A.V. (2017a) Organic Matter in Upper Devonian Deposits of the Chernyshev Ridge. *Geochim. Int.* **55**(6), 548-558.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Шадрин А.Н., Фадеева Н.П., Смирнов М.Б. (2021) Органическое вещество доманикитов Тимано-Печорского бассейна — условия проявления главной фазы нефтеобразования. *Геология и геофизика*. **62**(8), 1048-1055.
- Галимов Э.М., Фрик М.Г. (1985) Изотопный метод диагностики нефтематеринских отложений. *Геохимия*. (10), 1474-1484.
- Гусева А.Н., Кирюхина Т.А. (1985) *Закономерности размещения и условия формирования состава тяжелых нефтей Тимано-Печорского НГБ. тр. ИГиРГИ. Распространение и условия формирования тяжелых и сернистых нефтей*. М.: Наука, 83-89.
- Данилевский С.А., Складорова З.П., Трифачев Ю.М. (2001) *Геофлюидальные системы Тимано-Печорской провинции. Атлас карт*. Ухта.
- Камалеева А.И., Кодина Л.А., Власова Л.Н., Богачева М.П., Галимов Э.М. (2014) "Аномальные" нефти Татарстана: генетические корреляции, возможное происхождение. *ДАН*. **458**(2), 201-205.
- Кирюхина Т.А. (1995) Типы нефтей Тимано-Печорского бассейна. *Вестник Московского университета Серия 4 Геология*. (2), 39-49.
- Кирюхина Т.А., Большакова М.А., Ступакова А.В., Коробкова Н.И., Пронина Н.В., Сауткин Р.С., Суслова А.А. и др. (2015) Литолого-геохимическая характеристика доманиковых отложений Тимано-Печорского бассейна. *Георесурсы*. **2**(61), 87-100.
- Кирюхина Т.А., Фадеева Н.П., Ступакова А.В., Полудеткина Е.Н., Сауткин Р.С. (2013) Доманиковые отложения Тимано-Печорского и Волго-Уральского бассейнов. *Геология нефти и газа*. (3), 76-87.
- Котик И.С., Валяева О.В., Бушнев Д.А., Журавлев А.В. (2019) Геохимия органического вещества доманиковых отложений разреза р. Пывмашор, гряда Чернышева (Тимано-Печорский бассейн). *Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН*. (9), 10-16.
- Неручев С.Г., Рогозина Е.А., Парпарова Г.М. и др. (1986) *Нефтегазообразование в отложениях доманикового типа / Под ред. С.Г. Неручева*. М.: Недра, 247 с.
- Прищепа О.М., Баженова Т.К., Богацкий В.И. (2011) Нефтегазоносные системы Тимано-Печорского осадочного бассейна (включая акваториальную Печороморскую часть). *Геология и геофизика*. **52**(8), 1129-1150.
- Санникова И.А., Большакова М.А., Ступакова А.В., Сауткин Р.С., Суслова А.А., Козлова Е.В. (2017) Моделирование масштабов генерации углеводородных флюидов доманиковой нефтематеринской толщей Тимано-Печорского бассейна с использованием различных кинетических спектров деструкции органического вещества. *Георесурсы Спецвыпуск Часть 1*, 65-79.
- Connan J., Bouroulllec J., Dessort D., Albrecht P. (1986) The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sabkha palaeoenvironment from Guatemala: a molecular approach. *Org. Geochem.* **10**, 29-50.
- Connan J., Cassow A.M. (1980) Properties of gases and liquids derived from terrestrial kerogen at various maturation levels. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **44**(1), 1-23.
- Farrimond P. and Telnæs N. (1996) Three series of rearranged hopanes in Toarcian sediments (northern Italy). *Org. Geochem.* **25**(3/4), 165-177.
- Farrimond P., Head I.M., Innes H.E. (2000) Environmental influence on the biohopanoid composition of recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **64**(17), 2985-2992.
- Galimov E.M. (2006) Isotope organic geochemistry. *Org. Geochem.* **37**, 1200-1260.
- Hanisch S., Ariztegui D., Püttmann W. (2003) The biomarker record of Lake Albano, central Italy—implications for Holocene aquatic system response to environmental change. *Org. Geochem.* **34**, 1223-1235.
- Huang W.-Y., Meinschein W.G. (1979) Sterols as ecological indicators. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **43**, 739-745.
- Koopmans M.P., Rijpstra W. Irene C., de Leeuw J.W., Lewan M.D. and Sinninghe Damste J.S. (1998) Artificial maturation of an immature sulfur- and organic matter-rich limestone from the Ghareb Formation, Jordan. *Org. Geochem.* **28**(7-8), 503-521.
- Kotik I.S., Zhuravlev A.V., Maydl T.V., Bushnev D.A., Smoleva I.V. (2021) Early-Middle Frasnian (Late Devonian) carbon isotope Event in the Timan-Pechora Basin (Chernyshev Swell, Pymvashor River section, North Cis-Urals, Russia). *Geologica Acta*. **19**, 3, 1-17.
- Moldowan J.M., Fago F.J., Carlson R.M.K., Young D.C., Van Duyn G., Clardy J., Schoell M., Pillinger C.T., Watts D.S. (1991) Rearranged hopanes in sediments and petroleum. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **55**, 3333-3353.
- Moldowan J.M., Siefert W.K., Gallegos E.J. (1985) Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*. **69**, 1255-1268.
- Peters K.E., Moldowan J.M. (1993) *The biomarker guide. Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*. Prentice-Hall, Inc. New Jersey.
- Peters, K.E., Walters, C.W., Moldowan, J.M. (2005) *The Biomarker Guide*. Cambridge University Press, Cambridge, 706 p.
- Rohmer M., Bouvier-Navez P., Ourisson G. (1984) Distribution of hopanoid triterpenes in prokaryotes. *J. General Microbiology*. **130**, 1137-1150.
- Siefert W.K., Moldowan J.M. (1978) Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **42**, 77-95.
- Sieskind O., Joly G., Albrecht P. (1979) Simulation of the geochemical transformations of sterols: superacid effect of clay minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **43**, 1675-1679.
- Van Graas G.W. (1990) Biomarker maturity parameters for high maturities: calibration of the working range up to the oil/condensate threshold. *Org. Geochem.* **16**, 1025-1032.

ГРАНИЦЫ ПРИМЕНИМОСТИ ПОНЯТИЯ ЗРЕЛОСТИ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ГЕОХИМИИ

© 2023 г. М. Б. Смирнов^а, *, Н. П. Фадеева^б, **, Н.А. Ванюкова^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский просп., 29, Москва, 119991 Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: m1952s@yandex.ru

**e-mail: fadееva_nataly@mail.ru

Поступила в редакцию 28.02.2022 г.

После доработки 19.04.2022 г.

Принята к публикации 15.05.2022 г.

Для выяснения того, насколько разные критерии зрелости отражают степень приближения к состоянию химического равновесия ОВ как целого, проведен корреляционный анализ взаимосвязей 27 параметров состава. Материалом послужило ОВ из карбонатных, кремнисто-карбонатных, карбонатно-кремнистых и кремнистых пород северных и центральных районов Волго-Урала (более 100 проб). Для обработки данных использован аппарат непараметрической статистики. Рассмотрены взаимосвязи только тех показателей зрелости, в основе которых лежат однотипные реакции (например — разрыва С—С-связей). Установлено, что ни один из 85 коэффициентов корреляции не соответствует значениям, характерным для функциональной зависимости. Наибольшее по абсолютной величине значение равно 0.87. Следовательно, лишь для одного параметра из всех зрелость может быть фактором, определяющим его значение. Для остальных возможны два варианта. Один — даже в пределах реакций одного типа говорить об общем приближении к химическому равновесию нельзя. Вторым — на величины практически всех параметров помимо реакций приближения к равновесию влияет по несколько сопоставимых по значению и неизвестных факторов. Показано, что при разнице между образцами по любому параметру до пятикратной нельзя утверждать, что ОВ одного из них более зрелое, чем другого. Таким образом, понятие “зрелость” в лучшем случае применимо только при грубом разбиении проб ОВ с шагом по любому параметру, соответствующему хотя бы десятикратному его изменению. Для детальной характеристики следует использовать термин “зрелость” с указанием параметра, по которому она определена (например, “зрелость по отношению T_s/T_m ”). При этом следует использовать несколько таких показателей, основанных на реакциях разных типов. Показано, что ряд химических процессов, положенных в основу некоторых параметров зрелости, протекают не так, как полагают.

Ключевые слова: Волго-Уральский бассейн, Южно-Татарский свод, Камско-Бельская впадина, Мухано-Ероховский прогиб, доманиковая формация, зрелость органического вещества, критерии зрелости органического вещества

DOI: 10.31857/S0016752523020097, EDN: CKVXWV

ВВЕДЕНИЕ

Одним из ключевых в органической геохимии является понятие зрелости органического вещества (ОВ), под которым понимают степень его приближения к состоянию химического равновесия (Петров, 1984; Peters et al., 2005). Если проводить грубое разделение ОВ по уровню зрелости, выделяя 3–4 его степени, то проблемы с использованием этого понятия не возникает. Пример такой дифференциации:

— вещество незрелое, характеризующееся далеким от равновесного соотношением S- и R-изомеров гопанов и стеранов;

— вещество средней степени зрелости — указанные компоненты в равновесных соотношениях, концентрации биомаркеров легко измеримы, отношение T_s/T_m и дибензотиофеновый индекс составляют несколько единиц (расшифровку всех обозначений см. ниже);

— вещество высокой степени зрелости — практически полное отсутствие циклических биомаркеров, величина дибензотиофенового индекса — десятки единиц.

Однако остается вопрос: насколько это понятие работоспособно при более тонкой дифференциации ОВ. Ведь точность измерения практиче-

ски всех используемых для характеристики зрелости ОВ параметров составляет обычно около 5 отн. %. И закономерен, например, такой вопрос: можно ли говорить, что ОВ в целом более зрелое в образце, у которого дибензотиофеновый индекс равен 2 по сравнению с образцом, где он равен 1?

Имеется и еще одна проблема. В основе всех молекулярных параметров, по которым определяют степень зрелости ОВ, лежат определенные химические реакции. Например, для дибензотиофенового индекса это реакция кислотной изомеризации 1-метилдибензотиофена в 4-метилдибензотиофен. Для параметра $C_{29}\text{-}\alpha\alpha 20S/20(S + R)$ (отношение $S/(S + R)$ изомеров в положении 20 $C_{29}\text{-}\alpha\alpha$ -стеранов) — реакция эпимеризации асимметричного центра в положении 20. Для стеранового же показателя $C_{21}/\Sigma C_{29}$ (или, что тоже — $C_{21}/\Sigma C_{27-29}$) — реакция разрыва С—С-связи алкильного заместителя в бета-положении к циклической части молекулы. То есть в основе разных показателей зрелости лежат разные типы химических реакций. И не факт, что соотношения их скоростей примерно одинаковы в разных условиях.

Как известно, глины (алюмосиликаты) катализируют все типы рассматриваемых в геохимии ОВ реакций: разрыва С—С-связей, кислотной изомеризации насыщенных, непредельных и ароматических соединений, дегидрирования. Хотя и здесь относительные скорости реакций разных типов могут зависеть от состава имеющихся в алюмосиликатах металлов и, в принципе, могут существенно отличаться друг от друга и по разному зависеть от температуры. Принципиально иная ситуация для карбонатных и силикатных нефтематеринских пород с ничтожным содержанием глины, широко распространенных в природе. Сами по себе такие породы каталитически не активны. В них в качестве катализаторов могут выступать только соединения металлов. А они нередко имеют специфическую каталитическую активность. Так, было показано, что переходные металлы катализируют главным образом реакции деструкции С—С-связей. На этой основе была предложена схема образования легких углеводородов нефти (Mango, 1992; Mango, 1994; Mango, 2000). Основная же сложность в том, что, поскольку в органической геохимии время, характерное для химических превращений ОВ, несоизмеримо больше, чем то, которое рассматривают в химии, в качестве катализаторов могут выступать соединения, которые из-за весьма низкой активности в органической химии не рассматривают в таком качестве.

Таким образом, правомерна следующая постановка задачи: выяснить, в какой степени разные критерии зрелости действительно отражают степень приближения к состоянию химического

равновесия ОВ как целого. Эта задача, в свою очередь, может быть разбита на две части. Первая — рассмотреть группы критериев, основанных на реакциях одного типа (например, все критерии, основанные на реакциях деструкции С—С-связи). Вторая — сопоставить критерии, относящиеся к разным типам реакций. Настоящая работа посвящена решению первой из поставленных задач.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлороформный битумоид А экстрагировали из породы, дробленной до порошка размером 0.25 мм, хлороформом в аппарате Сокслета в течение не менее 120 ч. После стандартного осаждения асфальтенов гексаном, полученные мальтены были разделены на силикагеле (Merck), импрегнированном AgNO_3 . При выделении фракции насыщенных углеводородов элюент — гексан, ароматических соединений — толуол. Выделение образцов выполнено под руководством Е.Н. Полудеткиной.

Масс-спектральный анализ проводили на хроматомасс-спектрометре Thermo Focus DSQ II. Использована капиллярная колонка HP-5, длина 15 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина фазы 0.25 мкм, газ-носитель-гелий. Режим работы: температура инжектора 300°C, начальная температура термостата хроматографа — 70°C, нагрев со скоростью 2°C/мин до 310°C, далее — изотерма в течении 20 мин; режим работы масс-спектрометра: энергия ионизации 70 эВ, температура источника 250°C, сканирование в диапазоне 10–650 Да со скоростью 1.0 скан/с, разрешение единичное по всему диапазону масс.

Идентификацию соединений проводили по хроматограммам, построенным по соответствующим характеристическим ионам и временам удерживания. Количественные измерения для алканов проводили по хроматограммам, построенным по полному ионному току. Для остальных соединений — по хроматограммам, построенным по следующим характеристическим ионам: $m/z = 133 + 134$ (свидетели аноксии в фотическом слое бассейна седиментации: триметилалкил-замещенные бензолы, изорениератан и его изомеры) 178, 192, 220 (фенантрен, метил- и триметилфенантрены), 191 (терпаны), 198 (метилдибензотиофены), 217 (стераны), 223 (1,1,7,8-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен), 231 (триароматические стераны), 253 (моноароматические стераны), 365 (моноароматические секогопаны) (Peters et al., 2005; Waples, Machihara, 1991; Koopmans et al., 1996; Clifford et al., 1998; Бурдельная, Бушнев, 2021).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Геологическая история района

Большинство изученных скважин приурочено к Южно-Татарскому своду (его северной, северо-восточной и центральной частям), одна — в Камско-Бельской впадине; прочие расположены в бортовых склонах и в центре Муханово-Ероховского прогиба, являющегося частью Камско-Кинельской системы прогибов, наложенных на западный борт Южно-Татарского свода и восточную часть Мелекесской впадины. Расположение скважин показано на рис. 1 в (Смирнов и др., 2018). В целом можно говорить, что изучен разрез север — юг, охватывающим северный и центральный районы Волго-Урала.

Изученные образцы относятся к так называемому карбонатному девону ($D_3^{fr^2-fm}$), отложения которого рассматриваются как нефтематеринские для всего комплекса от верхнего девона до перми (Хисамов и др., 2010). Среднефранская часть разреза (саргаевский и семилукский или доманиковский горизонты) представлена глинисто-кремнисто-карбонатными темно-серыми до черных битуминозными отложениями, формирование которых связано с морской трансгрессией, охватившей территорию Татарстана; суммарная толщина 40–100 м. Семилукские осадки по сравнению с саргаевскими накапливались в более глубоководных условиях с некомпенсированной седиментацией и застойным режимом вод; в фотическом слое бассейна существовало сероводородное заражение (Смирнов и др., 2020). С позднефранского времени (речицкий горизонт) и до конца фаменского века основное осадконакопление сместилось в Камско-Кинельские прогибы, в осевой части которых формировались депрессионные осадки, сходные с семилукскими. В сводовых участках Южно-Татарского свода в обстановках мелководно-морского шельфа накапливались преимущественно карбонатные отложения (известняки чистые и доломитизированные), формируя биогермы, а на склонах сводов и прогибов — барьерные рифы (фаменский век) и битуминозные депрессионные осадки доманикового типа в межрифовых фациях. Суммарная толщина верхнедевонских отложений достигает 190–1600 м, минимальная характерна для некомпенсированных участков.

Диапазон концентраций ОВ в породах карбонатного девона чрезвычайно велик ($ТОС = 0.07–49.4$ вес. %), наиболее высокие ($ТОС > 5\%$) приурочены к темноцветным кремнисто-карбонатным отложениям, слагающим ритмиты, ОВ в которых играет породообразующую роль. Они встречаются во всех подразделениях карбонатного девона, но в большей степени присущи семилукскому горизонту, средневзвешенное значение $ТОС 9.4$ вес. % ($n = 216$). Низкие концентрации

ОВ ($ТОС < 0.5\%$) свойственны светлым карбонатным породам (биокластовые, микритовые известняки, доломиты).

На изученной территории Камско-Бельской впадины и Южно-Татарского свода породы карбонатного девона относительно слабо преобразованы (градации катагенеза ПК–МК₁); в Муханово-Ероховском прогибе они находятся на градациях катагенеза МК₂–МК₃, а в районе Пешковских скважин — МК₄ и выше; таким образом отложения карбонатного девона достигли условий главных зон нефте- и газообразования.

Для изучения ОВ были выбраны карбонатные, карбонатно-кремнистые, кремнисто-карбонатные и кремнистые породы (доля карбонатов — до 95%, силицитов — до 95%, максимальное содержание глини — 6%, типичное — 3–4%), т.е. такие, в которых можно ожидать существенных различий в скоростях реакций, положенных в основу разных критериев зрелости ОВ. Распределение изученных образцов по площадям приведено в (Смирнов и др., 2018) (табл. 1).

Метод решения задачи

Решить задачу модельными экспериментами нельзя хотя бы в силу невозможности смоделировать реальные условия химической трансформации ОВ с учетом отмеченной выше (см. введение) неопределенности в составе катализаторов. Поэтому работа основана на корреляционном анализе всех пар параметров, которые, как считается, характеризуют зрелость ОВ. Поскольку распределения значений параметров далеки от нормального (Смирнов и др., 2018; Смирнов и др., 2020), использован аппарат непараметрической статистики (коэффициенты корреляции Спирмена) (Орлов, 2004; Смирнов, 2013; Харченко, 2004).

Первое, что необходимо отметить: обычная интерпретация уровня значимости коэффициента корреляции в нашем случае неприменима. Причина в том, что когда в математике говорят об уровне значимости, то задача формулируется следующим образом.

1) Имеется строго случайная выборка из генеральной совокупности объектов (т.е. — из всех существующих в природе объектов), включающая n единиц.

2) Для этих объектов рассматривают 2 параметра, коэффициент корреляции между которыми и рассчитывают. Из величин коэффициента корреляции и n вычисляют уровень значимости, равный вероятности того, что связи между параметрами нет (Орлов, 2004).

В нашем случае не выполнены оба условия. Первое условие вообще невыполнимо для геохимических исследований, поскольку предполагает, что доступен любой существующий в природе

Таблица 1. Общая характеристика распределений значений всех изученных в работе параметров состава с разбивкой параметров по типам химических реакций, лежащих в их основе

Параметры	Реакции разрыва С—С-связей									Реакции изомеризации насыщенных УВ				
Величина*	K _i	C ₂₁ /ΣC ₂₇₋₂₉	TAI/TAII	MAC C ₂₁ /ΣC ₂₇₋₂₉	Сумма Пента- %	Сумма Три- %	Сумма стераны %	Сумма МАС %	Сумма бензолов/ C ₄₀ гидр.	C ₂₉ αα20S/ 20(S + R)	C ₂₉ ββ/(αα + ββ)	C ₂₇ dia/reg	T _s /T _m	
Число данных	117	105	76	71	101	101	101	95	82	103	104	104	117	
Макс.	9.1	55.7	>6	17.4	0.74	0.24	0.43	0.55	>1000	0.54	0.66	2.4	10.0	
Мин.	0.21	1.38	0.04	1.13	<0.002	0.001	0.003	<5 × 10 ⁻⁴	0.10	0.10	0.21	0.04	0.07	
Макс./Мин.	43	40	>150	15.4	>370	298	149	>1100	>1700	5	3	62	143	
95%	3.3	25.7	1.0	11.3	0.5	0.1	0.2	0.37	>300	0.5	0.6	1.5	6.9	
5%	0.29	2.61	0.05	1.44	0.004	0.008	0.005	<0.001	1.33	0.34	0.47	0.07	0.10	
95%/5%	11.5	9.9	21.2	7.8	116	13.1	31.4	>370	>230	1.5	1.3	20.7	67.1	
	Реакции изомеризации ароматики								Дегидрирование + прочие					
Величина*	DBT: 4-Me-/ 1-Me-	MPR I	MP1 I	MAC C ₂₇ -диа-S/C ₂₇ -рег-S	MAC диа-+рег-C ₂₇ : S/(S + R)	MAC C ₂₉ -α-рег: S/(S + R)	TAS C ₂₈ S/(S + R)	1,2,8-ТМФ/ТМФ	ТТГФ/1,2,8-ТМФ	ТГФТ %	1,2,8-ТМФ %	ТМФ %	СГП %	Сумма Три-/Сумма Пента-
Число дан-ных	96	88	93	72	69	69	72	95	95	95	97	97	98	101
Макс.	19.2	2.9	1.4	0.89	0.63	0.66	0.59	2.1	14.5	39.7	8.1	55.6	8.2	>7.5
Мин.	0.41	0.67	0.45	0.11	0.49	0.48	0.44	0.02	<0.03	<0.1	<0.1	0.60	<0.01	0.04
Макс./Мин.	47	4.4	3.2	8.5	1.3	1.4	1.4	140	>484	>400	>80	93	>800	>210
95%	8.3	2.1	1.2	0.7	0.6	0.6	0.6	1.3	10.1	22.8	5.2	37.7	5.7	1.5
5%	0.79	0.88	0.59	0.13	0.54	0.51	0.50	0.02	0.036	0.057	0.38	0.81	<0.03	0.10
95%/5%	10.6	2.4	2.0	5.9	1.1	1.2	1.1	56.9	276	397	14	47	>190	14

* Величины в таблице:

Число данных — число образцов, для которых получено точное значение параметра, или его оценка сверху либо снизу.

Макс. — наибольшее значение параметра. При наличии оценок снизу — наибольшая оценка.

Мин. — наименьшее значение параметра. При наличии оценок сверху — наименьшая оценка.

95% — граница, отсекающая 5% наибольших значений, то есть 95% значений не превосходят указанной в таблице величины.

5% — граница, отсекающая 5% наименьших значений. То есть между значениями, указанными в этих строках таблицы, укладывается 90% всех образцов.

образец, в том числе и образцы из тех мест, где нет скважин. Поэтому представляется оправданным в качестве границы уровня значимости, при которой признается наличие связи между двумя параметрами, брать не стандартную величину 0.05, а 0.01, считая интервал 0.01–0.05 зоной неопределенности.

Второе условие в настоящей работе не выполнено потому, что в ней рассмотрено 27 параметров состава. Число парных корреляций между ними — 351. Соответственно, если принять в качестве критического значения уровень значимости 0.01, то вероятность того, что хотя бы 1 из 351 пары параметров покажет ложную корреляцию равна примерно 0.97 (Орлов, 2004). Если потребовать, чтобы вероятность даже единственной ложной корреляции из всего изученного набора была не более 0.05 (стандартная величина), то граничный уровень значимости каждого отдельного коэффициента корреляции должен быть равен 1.5×10^{-4} (если — не более 0.01, то — 2.9×10^{-5}) (Орлов, 2004).

Возможность использования корреляционно-го анализа для решения поставленной задачи обусловлено следующим. Если (один крайний случай) величины двух параметров определяются только общей степенью приближения ОВ к химическому равновесию, то коэффициент корреляции между ними будет близок к 1. В обратном случае (хотя бы один из двух параметров не зависит от близости к химическому равновесию и параметры взаимно независимы) коэффициент корреляции будет равен 0. В целом для настоящей работы (число образцов, по которым рассчитаны коэффициенты корреляции — от 64 до 105) можно предложить следующую интерпретацию при грубом разбиении всего диапазона абсолютных значений коэффициента корреляции Спирмена r_s и его уровня значимости (УЗ). При $r_s > 0.95$ можно говорить о функциональной зависимости. Существует единый доминирующий фактор, определяющий значения обоих параметров; прочие факторы выступают как возмущения. Если $r_s = 0.8–0.95$ — фактор, по которому параметры связаны, один из основных, но кроме него на их величины влияют еще либо несколько сопоставимых по значимости, либо множество достаточно существенно влияющих на величины факторов и эти прочие факторы разные для данной пары параметров. Если $r_s = 0.6–0.8$, то фактор, по которому параметры связаны между собой, в существенной степени влияет на величины обоих параметров, но не является одним из основных. Возможно, факторов, которые можно было бы назвать основными, вообще нет. Случаи, когда $r_s < 0.6$, но $УЗ < 1.5 \times 10^{-4}$ (можно — и $< 2.9 \times 10^{-5}$) — соответствует ситуации, когда фактор, связывающий параметры, существует и надежно фиксируется. Однако его роль при формировании наблюдаемого

значения обоих параметров является подчиненной. Диапазон УЗ от 1.5×10^{-4} до 0.01 следует рассматривать как зону неопределенности: либо есть очень слабая связь между параметрами, либо параметры независимы. При $УЗ > 0.01$ параметры следует считать независимыми.

Параметры, характеризующие зрелость ОВ, и типы реакций, лежащих в их основе

Все параметры, рассмотренные в настоящей работе, разбиты на четыре группы по типам реакций, положенных в их основу. Это реакции разрыва С–С-связей, кислотной изомеризации насыщенных углеводородов, изомеризации ароматических соединений и дегидрирования (ароматизации). К последней добавлены два параметра, которые трудно отнести к какой-либо из групп.

Рассмотренные параметры, во-первых, включают те, которые на сегодня общеприняты как мера зрелости ОВ, т.е. относительно которых полагают, что их величины определяются главным образом зрелостью. Пример из этой группы — величина T_s/T_m (Peters et al., 2005; Waples, Machihara, 1991) (все обозначения см. ниже). Во-вторых, ряд параметров из категории общепринятых модифицирован так, чтобы они точно отражали характер реакции, лежащей в его основе. Так, вместо принятого отношения содержания стеранов C_{21} и регулярных стеранов C_{29} (C_{21}/C_{29} — см. (Peters et al., 2005; Waples, Machihara, 1991)) в работе рассматривается величина $C_{21}/\Sigma C_{27–29}$. Действительно, в основе параметра — реакция разрыва С–С-связи с отщеплением многоатомного алкильного заместителя у стерана. Поскольку стеран C_{21} с равным успехом будет образовываться в этой реакции из регулярных стеранов C_{27} , C_{28} , и C_{29} , корректно рассматривать отношение C_{21} к сумме компонентов $C_{27}–C_{29}$. Тем более что доля соединений C_{29} от указанной суммы может меняться в широких пределах (Peters et al., 2005; Waples, Machihara, 1991).

Следующая группа параметров — те, которые предлагались в литературе, но не получили пока распространения. Пример из этой группы — отношение интенсивностей пиков характеристических ионов 1,1,7,8-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрена и 1,2,8-триметилфенантрена (Бурдельная, Бушнев, 2021).

Последняя группа — параметры, в литературе не упоминавшиеся, но имеющие не худшее обоснование, чем общепризнанные, по крайней мере, если рассматривать ОВ одной формации, где состав исходных не должен сильно отличаться. Это — суммарные абсолютные концентрации (точнее — доли соответствующих характеристических ионов от полного ионного тока, но для корреляционного анализа это одно и то же) циклических биомарке-

ров: насыщенных стеранов, моноароматических стеранов, гопанов, хейлантанов. Очевидно, что их устойчивость в реакциях деструкции существенно меньше, чем, например, алканов или моноциклических соединений. К тому же общеизвестно, что в пробах ОВ очень высокой степени зрелости содержание циклических биомаркеров обычно ниже предела обнаружения.

Полный список рассмотренных в работе параметров с разбиением по типам лежащих в их основе реакций выглядит следующим образом.

А. Параметры, в основе которых лежат реакции разрыва С—С-связей (Peters et al., 2005; Waples, Machihara, 1991). (Здесь и далее если параметр слегка видоизменен, он помечен как “модифицирован”, если не упомянут в цитируемых монографиях — дана ссылка или помечен словом “введен”).

1. $C_{21}/\Sigma C_{27-29}$ — отношение суммы стеранов C_{21} к сумме регулярных стеранов $C_{27}-C_{29}$, в %. Модифицирован.

2. $MAC\ C_{21}/\Sigma C_{27-29}$ — отношение суммы моноароматических стеранов C_{21} к сумме регулярных моноароматических стеранов $C_{27}-C_{29}$, в %. Модифицирован.

3. $TAI/TAII$ — отношение суммы C_{20} и C_{21} триароматических стеранов к сумме триароматических стеранов $C_{26}-C_{28}$.

4. Сумма Пента % — суммарная интенсивность пиков ионов $m/z = 191$ гопанов в % от полного ионного тока. Введен.

5. Сумма Три % — суммарная интенсивность пиков ионов $m/z = 191$ хейлантанов в % от полного ионного тока. Введен.

6. Сумма стераны % — суммарная интенсивность пиков ионов $m/z = 217$ стеранов в % от полного ионного тока. Введен.

7. Сумма $MAC\ %$ — суммарная интенсивность пиков ионов $m/z = 253$ моноароматических стеранов в % от полного ионного тока. Введен.

8. $K_1 = (\text{пристан} + \text{фитан})/(n-C_{17} + n-C_{18})$, по полному ионному току.

9. Сумма бензолов/ C_{40} гидр. — отношение измеренного по сумме ионов $m/z = 133 + 134$ содержания соединений из ряда свидетелей аноксии в фотическом слое бассейна седиментации: триметилалкил-замещенных бензолов (“Сумма бензолов”) к сумме изорениератана и его изомеров (“ C_{40} гидр.”) (Clifford et al., 1998).

Б. Параметры, в основе которых лежат реакции изомеризации насыщенных циклических соединений.

1. $C_{29}\ \alpha\alpha/20S/20(S + R)$ — отношение S к сумме $S + R$ -эпимеров в положении 20 регулярных $\alpha\alpha$ -стеранов C_{29} .

2. $C_{29}\ \beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$ — отношение изомеров $\beta\beta$ к сумме $\alpha\alpha + \beta\beta$ регулярных стеранов C_{29} .

3. $C_{27}\ \text{диа}/\text{рег}$ — отношение суммы диа-стеранов C_{27} к сумме регулярных стеранов C_{27} .

4. T_s/T_m — отношение интенсивности пика $m/z = 191\ 18\alpha$ (H)-22, 29, 30-триснорметилгопана к 17α (H)-22, 29, 30-триснорметилгопану.

В. Параметры, в основе которых лежат реакции изомеризации ароматических соединений.

1. DBT: 4-Me-/1-Me- — дибензотиофеновый индекс: отношение 4-метилдибензотиофена к 1-метилдибензотиофену.

2. MPR 1 — отношение 2-метилфенантрена к 3-метилфенантрено.

3. MPI 1 = $1.5 \cdot (2\text{-метилфенантрен} + 3\text{-метилфенантрен}) / (\text{фенантрен} + 9\text{-метилфенантрен} + 1\text{-метилфенантрен})$.

4. $MAC\ C_{27}\text{-диа-}S/C_{27}\text{-рег-}S$ — отношение S -изомеров C_{27} диастеранов к регулярным стеранам для моноароматических стеранов.

5. $MAC\ \text{диа-} + \text{рег-}C_{27}: S/(S + R)$ — отношение 20S-эпимера к сумме эпимеров 20S и 20R для суммы диа- и регулярных моноароматических стеранов C_{27} .

6. $MAC\ C_{29}\text{-}\alpha\text{-рег}: S/(S + R)$ — то же для $C_{29}\text{-}\alpha$ -регулярных моноароматических стеранов.

7. $TAS\ C_{28}\ S/(S + R)$ — то же для триароматических стеранов C_{28} .

8. $1,2,8\text{-ТМФ}/\text{ТМФ}$ — отношение интенсивности пика с $m/z = 220\ 1,2,8\text{-триметилфенантрена}$ к сумме пиков прочих триметилфенантронов. Введен.

Г. Параметры, в основе которых лежат реакции дегидрирования плюс прочие параметры, не вошедшие ни в одну из групп.

1. $TGFT/1,2,8\text{-ТМФ}$ — отношение интенсивностей пиков характеристических ионов 1,1,7,8-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрена и 1,2,8-триметилфенантрена (Бурдельная, Бушнев, 2021).

2. $TGFT\ %$ — интенсивность пика $m/z = 223\ 1,1,7,8\text{-тетраметил-}1,2,3,4\text{-тетрагидрофенантрена}$. Введен; из категории “прочих”.

3. $1,2,8\text{-ТМФ}\ %$ — интенсивность пика $m/z = 220\ 1,2,8\text{-триметилфенантрена}$ в % от полного ионного тока. Введен.

4. $ТМФ\ %$ — суммарная интенсивность пиков $m/z = 220$ прочих триметилфенантронов. Введен.

5. $СГП\ %$ — суммарная интенсивность пиков ионов $m/z = 365$ моноароматических секогопанов. Введен. Из категории “прочих”.

6. Сумма Три-/Сумма Пента- — отношение суммарных интенсивностей пиков ионов $m/z = 191$ хейлантанов и гопанов. Введен в качестве параметра, не зависящего от зрелости для сравнения результатов с прочими параметрами (в основном —

Таблица 2. Связь между параметрами, характеризующими степень разрыва С—С-связей^{а, б}

Параметры	K _i	C ₂₁ / ΣC ₂₇₋₂₉	TAI/TAII	MAC C ₂₁ /ΣC ₂₇₋₂₉	Сумма Пента- %	Сумма Три- %	Сумма стераны %	Сумма MAC %	Сумма бензолов/ C ₄₀ гидр.
K _i	—	<10 ⁻¹⁶	1.6 × 10 ⁻¹¹	3.4 × 10 ⁻¹²	<10 ⁻¹⁶	9.8 × 10 ⁻¹¹	<10 ⁻¹⁶	<10 ⁻¹⁶	7.3 × 10 ⁻¹⁵
C ₂₁ /ΣC ₂₇₋₂₉	-0.76	—	5.3 × 10 ⁻¹⁵	5.4 × 10 ⁻¹¹	1.7 × 10 ⁻¹⁴	8.0 × 10 ⁻⁶	<10 ⁻¹⁶	<10 ⁻¹⁶	4.9 × 10 ⁻¹⁴
TAI/TAII	-0.68	0.74	—	<10 ⁻¹⁶	2.8 × 10 ⁻³	0.49	5.3 × 10 ⁻⁵	3.9 × 10 ⁻¹²	<10 ⁻¹⁶
MAC C ₂₁ /ΣC ₂₇₋₂₉	-0.71	0.68	0.81	—	3.0 × 10 ⁻⁶	0.03	6.4 × 10 ⁻⁸	<10 ⁻¹⁶	<10 ⁻¹⁶
Сумма Пента- %	0.68	-0.64	-0.34	-0.52	—	<10 ⁻¹⁶	<10 ⁻¹⁶	1.3 × 10 ⁻¹¹	4.0 × 10 ⁻⁷
Сумма Три- %	0.57	-0.41	-0.004	-0.23	0.87	—	<10 ⁻¹⁶	4.1 × 10 ⁻⁷	2.1 × 10 ⁻³
Сумма стераны %	0.80	-0.76	-0.45	-0.59	0.85	0.68	—	<10 ⁻¹⁶	3.2 × 10 ⁻¹⁰
Сумма MAC %	0.81	-0.76	-0.67	-0.71	0.68	0.50	0.81	—	<10 ⁻¹⁶
Сумма бензолов/ C ₄₀ гидр.	-0.73	0.71	0.76	0.84	-0.53	-0.33	-0.63	-0.75	—

^а В табл. 2–5 под диагональю — коэффициенты корреляции Спирмена, над диагональю — уровни значимости.

^б Коэффициенты корреляции, выделенные жирным подчеркнутым шрифтом — $|r_s| = 0.8 - 0.9$; жирным — $|r_s| = 0.6 - <0.8$; стандартным — $U3 < 1.5 \times 10^{-4} - |r_s| < 0.6$; стандартным подчеркнутым — $U3 \leq 0.01 - 1.5 \times 10^{-4}$, жирным подчеркнутым курсивом — $U3 > 0.01$. То же — в табл. 3–5.

для анализа связей между параметрами, относящимся к разным типам химических реакций).

Содержание триметилфенантронов введено из тех соображений, что ароматические соединения принято рассматривать как продукты дегидрирования (ароматизации). Поскольку на триметилфенантроны приходился максимум распределения алкилфенантронов изученных образцов (иногда максимум сдвинут на C₄-алкилфенантроны), они и включены в выборку. Абсолютное содержание во фракциях 1,2,8-триметилфенантрена и 1,1,7,8-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрена рассматривали для того, чтобы оценить, в какой степени величина, характеризующая, как полагают, процесс дегидрирования (ТГФТ/1,2,8-ТМФ) связана с содержанием каждым из компонентов, входящих в отношение.

Моноароматические секогепаны включены потому, что они — хороший пример сложной зависимости итогового содержания во фракции от ряда процессов (полагая, что для образцов, отобранных в пределах одной формации, особой разницы в исходном содержании быть не должно): биохимического разрыва С—С-связи в циклической части молекулы гопана, дегидрирования и/или диспропорционирования с образованием ароматического цикла, распада сложной молекулы с повышенной свободной энергией.

Результаты корреляционного анализа

Рассчитаны все 85 парных коэффициентов корреляции Спирмена между перечисленными параметрами состава в пределах каждой из четырех

указанных групп. При этом анализ распределений значений параметров (табл. 1) показал, что некоторые из них для корреляционного анализа должны быть мало информативными. Это величины TAC C₂₈ S/(S + R), MAC диа- + рег-C₂₇: S/(S + R), MAC C₂₉-α-рег: S/(S + R), C₂₉ αα20S/20(S + R), C₂₉ ββ/(αα + ββ), для которых различия между основной массой значений малы. Хорошей мерой таких различий является отношение значений на краях диапазона, в который укладывается 90% всех образцов (то есть при отбрасывании по 5% наибольших и наименьших значений). Для перечисленных параметров это отношение 1.1–1.5. Для таких параметров, учитывая, что типичная ошибка измерения составляет около 5 отн. %, коэффициенты корреляции как правило, будут малы вне зависимости от реальной силы связи со вторым параметром.

Значения всех коэффициентов корреляции между парами параметров, в основе которых лежат однотипные реакции, приведены в табл. 2–5. Там же даны значения уровней значимости этих коэффициентов корреляции (Орлов, 2004; Смирнов, 2013; Харченко, 2004).

При анализе данных табл. 2–5 в первую очередь следует отметить, что, как и ожидалось для пяти перечисленных выше параметров с малыми вариациями значений у основной части образцов все коэффициенты корреляции малы. Наибольший ({MAC диа- + рег-C₂₇: S/(S + R); MAC C₂₉-α-рег: S/(S + R)}, здесь и далее пара параметров, для которых обсуждается коэффициент корреляции, будет приводиться в фигурных скобках) равен 0.30, его U3 = 6.5 × 10⁻³. 11 из 20 коэффициентов кор-

Таблица 3. Связь между параметрами, характеризующими глубину протекания реакции изомеризации насыщенных углеводородов

Параметры	$C_{29}aa20S/20(S+R)$	$C_{29}\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$	C_{27} диа/рег	T_s/T_m
$C_{29} aa20S/20(S+R)$	—	0.015	0.028	0.34
$C_{29} \beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$	<u>0.21</u>	—	0.096	0.36
C_{27} диа/рег	<u>-0.19</u>	<u>-0.13</u>	—	$<10^{-16}$
T_s/T_m	<u>-0.04</u>	<u>0.04</u>	0.69	—

Таблица 4. Связь между параметрами, характеризующими глубину протекания реакции изомеризации ароматических соединений

Параметры	DBT: 4-Me-/1-Me-	MPR 1	MPI 1	MAC C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S	MAC диа-+рег- C_{27} : S/(S+R)	MAC C_{29} - α -рег: S/(S+R)	TAS C_{28} S/(S+R)	1,2,8-ТМФ/ТМФ
DBT: 4-Me-/1-Me-	—	0.14	1.7×10^{-5}	4.1×10^{-4}	0.09	0.45	0.33	6.0×10^{-13}
MPR 1	<u>-0.12</u>	—	7.4×10^{-5}	2.8×10^{-9}	0.31	0.45	0.16	0.28
MPI 1	-0.41	0.39	—	1.9×10^{-9}	0.08	0.11	0.28	0.027
MAC C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S	<u>0.38</u>	-0.62	-0.62	—	0.46	0.18	0.06	0.16
MAC диа- + рег- C_{27} : S/(S+R)	<u>0.16</u>	<u>0.06</u>	<u>0.17</u>	<u>0.01</u>	—	5.8×10^{-3}	0.49	0.10
MAC C_{29} - α -рег: S/(S+R)	<u>-0.01</u>	<u>-0.01</u>	<u>0.15</u>	<u>-0.11</u>	<u>0.30</u>	—	0.33	0.46
TAS C_{28} S/(S+R)	<u>-0.05</u>	<u>-0.12</u>	<u>-0.07</u>	<u>0.18</u>	<u>0.004</u>	<u>-0.05</u>	—	0.30
1,2,8-ТМФ/ТМФ	-0.63	<u>-0.06</u>	<u>0.20</u>	<u>0.12</u>	<u>-0.16</u>	<u>-0.01</u>	<u>0.06</u>	—

Таблица 5. Связи в смешанной группе параметров: реакция дегидрирование и другие

Параметры	ТГФТ/1,2,8-ТМФ	ТГФТ, %	1,2,8-ТМФ, %	ТМФ, %	СГП, %	Сумма Три-/ Сумма Пента-
ТГФТ/1,2,8-ТМФ	—	$<10^{-16}$	0.19	9.4×10^{-9}	$<10^{-16}$	2.6×10^{-5}
ТГФТ, %	0.84	—	8.5×10^{-10}	0.023	$<10^{-16}$	4.7×10^{-8}
1,2,8-ТМФ, %	<u>0.09</u>	0.55	—	0.012	9.6×10^{-4}	0.021
ТМФ, %	-0.53	<u>-0.20</u>	<u>0.23</u>	—	1.0×10^{-4}	0.25
СГП, %	0.73	0.74	<u>0.31</u>	<u>-0.37</u>	—	1.6×10^{-6}
Сумма Три-/ Сумма Пента-	-0.43	-0.54	<u>-0.23</u>	<u>0.08</u>	-0.48	—

реляции – меньше 0.1. То есть для подавляющего большинства проб из изученного набора эти параметры не позволяют дифференцировать ОВ по степени зрелости.

Принципиальным представляется тот факт, что ни один из 85 коэффициентов корреляции не

попал в область значений, характерных для функциональной зависимости (>0.95 по модулю). Наибольшее по абсолютной величине значение равно 0.87 ($r_s\{\text{Сумма Пента \%}; \text{Сумма Три \%}\}$, оба параметра – из группы введенных). Это означает, что из 22 параметров зрелости, пригодных для

корреляционного анализа, максимум для одного зрелость может быть доминирующим фактором, определяющим его значение. Для остальных теоретически возможны два варианта. Один — даже в пределах реакций одного типа соотношения скоростей различаются достаточно сильно, так что говорить об общем приближении к состоянию химического равновесия нельзя. Второй — на величины практически всех параметров влияет по несколько сопоставимых по значению факторов, относительно которых ничего не известно. Обсуждаемые же реакции — лишь один из таких факторов. Чтобы попытаться разобраться в ситуации, рассмотрим детально полученные коэффициенты корреляции в пределах каждого типа реакций. Обобщенные данные о числе коэффициентов корреляции, относящихся к одной из перечисленных выше групп по их величине, приведены в табл. 6.

В целом, в наибольшей степени связаны между собой параметры, в основе которых лежат реакции разрыва С—С-связей. Из 8 коэффициентов корреляции, попадающих в интервал 0.8–0.97 — из этой группы (табл. 6). Из всех параметров выделяется три величины — абсолютные концентрации насыщенных полициклических биомаркеров, в наибольшей степени связанные между собой. Коэффициенты корреляции более 0.8 наблюдаются в парах {Сумма Пента- %; Сумма Три- %} и {Сумма Пента- %; Сумма стераны %}, причем оба r_s положительные, а для пары {Сумма стераны %; Сумма Три- %} $r_s = 0.68$. Абсолютная концентрация моноароматических стеранов тесно связана только с концентрацией стеранов насыщенных. Связь с содержанием терпанов слабее (в первую очередь — с содержанием хейлантанов; уровень значимости разницы в коэффициентах корреляции 0.81 и 0.5 составляет менее 0.01 (Смирнов, 2013)).

Больше всех связей из группы $|r_s| = 0.8–0.9$ (3) имеет параметр Сумма стераны %. Помимо перечисленных, такой коэффициент корреляции еще с величиной K_i (табл. 2). По 2 коэффициента из этой группы — у Сумма Пента- % (только с концентрациями других классов насыщенных биомаркеров), Сумма МАС % (с K_i и Сумма стераны %), МАС $C_{21}/\Sigma C_{27-29}$ (с ТАИ/ТАП и Сумма бензолов/ C_{40} гидр.) и K_i (с Сумма МАС % и Сумма стераны %). То есть, величины K_i и концентрации стеранов (насыщенных и моноароматических) образуют еще одну группу из трех параметров, тесно связанных между собой. Ни одного коэффициента из группы $|r_s| = 0.8–0.9$ нет у $C_{21}/\Sigma C_{27-29}$.

Пар параметров, либо взаимно независимых, либо с $|r_s|$ из зоны неопределенности ($УЗ = 0.01–1.5 \times 10^{-4}$) всего 4, причем половина из них — ТАИ/ТАП с концентрациями терпанов (гопанов и хейлантанов), а вторая половина — Сумма Три- %

с МАС $C_{21}/\Sigma C_{27-29}$ и Сумма бензолов/ C_{40} гидр. Учитывая, что коэффициенты корреляции Сумма Пента- % с МАС $C_{21}/\Sigma C_{27-29}$ и Сумма бензолов/ C_{40} гидр. соответствуют величинам, когда факторы, связывающие параметры, хотя и надежно фиксируется, но их роль при формировании наблюдаемых значений в парах параметров является подчиненной, получаем, что пара Сумма Пента- %; Сумма Три- % и тройка ТАИ/ТАП, МАС $C_{21}/\Sigma C_{27-29}$ и Сумма бензолов/ C_{40} гидр. весьма слабо связаны. То есть внутри группы реакций разрыва С—С-связей есть минимум две подгруппы, для которых скорости реакций практически не связаны между собой. Частично сюда же примыкает параметр Сумма стераны %, для которого r_s с ТАИ/ТАП и МАС $C_{21}/\Sigma C_{27-29}$ равен — 0.45 и — 0.59, соответственно. Первая подгруппа — распад насыщенных полициклических биомаркеров. Вторая — отрыв многоатомных заместителей в ароматических углеводородах.

Если рассмотреть, с каким числом параметров каждая из величин имеет $|r_s|$ 0.6 и более, то получается следующая картина. По 7 (из 8-ми) таких коэффициентов корреляции у K_i и $C_{21}/\Sigma C_{27-29}$. При этом эти 7 коэффициентов лежат в узких интервалах значений: 0.68–0.81 и 0.68–0.76, соответственно. Поскольку трудно найти что-то общее между всеми семью параметрами кроме того, что на их величины могут влиять реакции разрыва С—С-связей, отсюда следует, что для обоих этих параметров глубина протекания указанной реакции существенно влияет на их величину. По 6 — у Сумма стераны % и Сумма бензолов/ C_{40} гидр, по 5 — ТАИ/ТАП, МАС $C_{21}/\Sigma C_{27-29}$ и Сумма Пента- %. А у Сумма Три- % таких коэффициентов только 2, причем оба — с аналогичными величинами для гопанов и стеранов. Следовательно, содержание хейлантанов в изученном наборе проб в малой степени зависит от глубины протекания реакций их распада, а в основном контролируется составом исходного вещества. Отсюда, в свою очередь, следует, что, поскольку у Сумма Три- % коэффициент корреляции с Сумма Пента- % самый большой из всех наблюдавшихся, исходное вещество является одним из определяющих и для содержания гопанов. Для содержания стеранов же оно значимо, но не относится к разряду определяющих. То есть достаточно сильная связь величин Сумма стераны % и Сумма Пента- % означает, что реакции деструкции существенно влияют на их значения.

Из коэффициентов корреляции между параметрами, основанными на реакциях изомеризации насыщенных полициклических систем, значим только один — между C_{27} , диа/рег и T_s/T_m . Величина r_s соответствует ситуации, когда фактор, по которому параметры связаны между собой, в существенной степени влияет на величины обоих

Таблица 6. Число коэффициентов корреляции, по модулю попадающих в один из интервалов значений (см. текст) в парах параметров из одной же группы и обобщенные данные по числу параметров в каждом интервале значений

Параметры	Интервалы значений $ r_s $				
	0.8–0.9	0.6–<0.8	УЗ меньше $1.5 \times 10^{-4} - r_s < 0.6$	$УЗ \leq 0.01 - 1.5 \times 10^{-4}$	$УЗ > 0.01$
Реакции разрыва С–С-связей (36 коэффициентов)					
K_i	2	5	1	0	0
$C_{21}/\Sigma C_{27-29}$	0	7	1	0	0
ТАI/ТАII	1	4	1	1	1
MAC $C_{21}/\Sigma C_{27-29}$	2	3	2	0	1
Сумма Пента- %	2	3	2	1	0
Сумма Три- %	1	1	3	1	2
Сумма стераны %	3	3	2	0	0
Сумма MAC %	2	5	1	0	0
Сумма бензолов/ C_{40} гидр.	1	5	1	1	0
Итого	7	18	7	2	2
Итого, %	19.4	50.0	19.4	5.6	5.6
Реакции изомеризации насыщенных углеводородов (6 коэффициентов)					
$C_{29} \alpha\alpha/20S/20(S+R)$	0	0	0	0	3
$C_{29} \beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$	0	0	0	0	3
C_{27} диа/рег	0	1	0	0	2
T_s/T_m	0	1	0	0	2
Итого	0	1	0	0	5
Итого, %	0.0	16.7	0.0	0.0	83.3
Реакции изомеризации ароматики (28 коэффициентов)					
DBT: 4-Ме-/1-Ме-	0	1	1	1	4
MPR 1	0	1	1	0	5
MPI 1	0	1	2	0	4
MAC C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S	0	2	0	1	4
MAC диа- + рег- C_{27} : S/(S+R)	0	0	0	1	6
MAC C_{29} -а-рег: S/(S+R)	0	0	0	1	6
TAS C_{28} S/(S+R)	0	0	0	0	7
1,2,8-ТМФ/ТМФ	0	1	0	0	6
Итого	0	3	2	2	21
Итого, %	0.0	10.7	7.1	7.1	75.0
Смешанная группа: дегидрирование и прочие (15 коэффициентов)					
ТГФТ/1,2,8-ТМФ	1	1	2	0	1
ТГФТ %	1	1	2	0	1
1,2,8-ТМФ %	0	0	1	1	3
ТМФ %	0	0	2	0	3
СГП %	0	2	2	1	0
Сумма Три-/Сумма Пента-	0	0	3	0	2
Итого	1	2	6	1	5
Итого, %	6.7	13.3	40.0	6.7	33.3
Общий итог	8	24	15	5	33
Общий итог, %	9.4	28.2	17.6	5.9	38.8

параметров, но не является одним из основных. Если вслед за (Peters et al., 2005) полагать, что трансформация менее устойчивых изомеров в более устойчивые в обоих парах протекает для соединений, фигурирующих в величинах указанных отношений (т.е. реакции идут для насыщенных соединений), то это крайне трудно объяснить. Химически разница между переходом регулярных стеранов в диа-стераны и 17 α (H)-22, 29, 30-трис-норметилгопана в 18 α (H)-изомер заключается в наличии у пятичленного цикла стеранов многоатомного алкильного заместителя (Петров, 1984). Это может менять скорость реакции, но разница должна однозначно зависеть только от температуры и, возможно, от активности катализатора. Такое положение дел должно давать величину коэффициента корреляции Спирмена, близкую к 1, так как для этого требуется только одно: чтобы увеличение одного параметра влекло за собой увеличение другого (на сколько — не имеет значения), что и должно иметь место в описанной ситуации. Следовательно, изомеризация насыщенных соединений в формировании наблюдаемого состава имеет подчиненное значение. Как минимум у одного из веществ в основном изомеризация протекает для соединений, имеющих двойные С=С-связи. Учитывая данные (Смирнов, Фадеева, 2019), наиболее вероятными компонентами, у которых изомеризация протекает для непредельных соединений, являются стераны. Аналогичная

точка зрения высказывалась Ал.А. Петровым (Петров, 1984).

Среди параметров, в основе которых лежат реакции изомеризации ароматических соединений, отсутствуют пары, для которых $|r_s| = 0.8–0.9$; максимум $|r_s| = 0.63$ (табл. 4). Три параметра, как указано ранее, из-за малой вариации значений, для корреляционного анализа не информативны. Из остальных пяти 1,2,8-ТМФ/ТМФ зависит только от DBT: 4-Ме-/1-Ме; с прочими тремя уровни значимости коэффициентов корреляции от 0.03 до 0.28 (табл. 4). Еще 2 коэффициента корреляции, по модулю превышающие 0.6 — в парах {MAC C₂₇-диа-S/C₂₇-рег-S, MPR 1}, {MAC C₂₇-диа-S/C₂₇-рег-S. MPI 1}. При этом связь между фенантроновыми индексами слабая. Учитывая данные (Смирнов, Фадеева, 2022), можно предположить, что эти связи обусловлены не реакциями изомеризации, а в основном особенностями состава исходного ОБ. Таким образом, для изученного массива проб лишь 2 параметра могут отражать глубину протекания реакций изомеризации ароматических соединений. При этом по крайней мере на один из них основное влияние оказывают иные факторы.

Из четвертой группы параметров (табл. 5) основной интерес представляет предложенное в (Бурдельная, Бушнев, 2021) отношение ТГФТ/1,2,8-ТМФ. Если, как предполагают, величина этого отношения определяется глубиной протекания реакции



то между тремя величинами: ТГФТ/1,2,8-ТМФ, ТГФТ % и 1,2,8-ТМФ % должна наблюдаться функциональная зависимость ($|r_s| > 0.95$). При этом коэффициент корреляции между ТГФТ/1,2,8-ТМФ и ТГФТ % должен быть положительным, а для {ТГФТ/1,2,8-ТМФ, 1,2,8-ТМФ %} и {ТГФТ %, 1,2,8-ТМФ %} отрицательный. Наблюдаемая же картина иная. Наибольший по модулю коэффициент между парами из этих трех параметров равен 0.84. То есть трансформация (1) — не единственный фактор, определяющий концентрации указанных двух компонентов. По знаку он соответствует тому, что должно получиться при реакции (1). А вот связи между ТГФТ/1,2,8-ТМФ и 1,2,8-ТФТ % нет вообще: уровень значимости корреляции в этой паре 0.19 (табл. 5). И, что полностью противоречит такой простой схеме реакции — r_s {ТГФТ %, 1,2,8-ТФТ %} положительный. Причем зависимость между ними хотя и достоверно фиксируется, в целом довольно слабая ($r_s = 0.55$).

Для объяснения данной картины рассмотрим еще два параметра: общую концентрацию во фракции триметилфенантронов (ТМФ %; табл. 5)

и отношение 1,2,8-ТМФ/ТМФ % (табл. 4). Во-первых, из данных табл. 5 следует, что образование 1,2,8-ТМФ и прочих триметилфенантронов независимы (уровень значимости корреляции более 0.01). Во-вторых, из того, что коэффициент корреляции между DBT: 4-Ме-/1-Ме и 1,2,8-ТМФ/ТМФ отрицательный следует, что по мере приближения к равновесию 1,2,8-триметилфенантрен изомеризуется в набор иных триметилфенантронов. То есть 1,2,8-триметилфенантрен является не конечным продуктом реакции, как это показано уравнением (1), а промежуточным. Этот вывод подтверждают данные табл. 7, в которой приведены в обобщенном виде зависимости содержания ТГФТ и 1,2,8-ТМФ от градации катагенеза пород. Концентрация ТГФТ резко падает при переходе от градации ПК-МК₁ к МК₂-МК₃. Дальнейшее увеличение катагенеза сказывается заметно меньше, в первую очередь — в исчезновении объектов с величиной ТГФТ % более 0.5. При этом роста содержания 1,2,8-ТМФ при увеличении катагенеза от ПК-МК₁ до МК₂-МК₃ нет; значения в соответствующих строках табл. 7 для 1,2,8-ТМФ близки. Для градации же катагенеза

Таблица 7. Общая характеристика значений ряда параметров для пород, находящихся на разной стадии катагенеза

Площади, структуры	Градация катагенеза	ТГФТ, %			1,2,8-ТМФ, %			СГП, %		
		Max	Min	M	Max	Min	M	Max	Min	M
Есине́йская пл., Южно-Татарский свод	ПК-МК ₁	39.7	0.75	7.3	8.1	0.45	2.4	8.2	0.03	1.71
Малогосви́тская, Сударовская, Скифская	МК ₂ -МК ₃	7.2	0.06	0.28	5.0	0.35	1.6	0.64	0.16	0.27
Пешковская	МК ₄ -МК ₅	0.32	<0.03	0.17	3.2	<0.05	0.89	<0.1	<0.01	<0.05

Примечание. М — медиана распределения, Max — наибольшее значение, Min — наименьшее.

МК₄-МК₅ наблюдается не особо большое, но достоверное падение. При справедливости схемы (1) должно иметь место падение содержания ТГФТ с ростом катагенеза и параллельное увеличение содержания 1,2,8-ТМФ. Отсутствие роста концентрации 1,2,8-ТМФ с увеличением катагенеза означает, что данное соединение, в свою очередь, преобразуется дальше, вероятно, путем изомеризации в иные ТФТ.

Из четвертой группы параметров интересную картину дает концентрация в образцах моноароматических секогопанов СГП %. Из общих соображений их итоговое содержание во фракции должно зависеть от ряда химических и биохимических процессов (полагая, что поскольку образцы отобраны в пределах одной формации, особой разницы в исходном содержании быть не должно). А именно, от активности биохимического разрыва С—С-связи в циклической части молекулы гопана, дегидрирования с образованием ароматического цикла, распада сложной молекулы с повышенной свободной энергией. То есть, с прочими величинами связь если и есть, то небольшая. Однако коэффициенты корреляции СГП % с ТГФТ/1,2,8-ТМФ и ТГФТ % значительны (0.73 и 0.74) и положительные. Если бы связь обуславливали процессы дегидрирования, коэффициенты должны были быть отрицательными. Учитывая, что моноароматические секогопаны образуются, скорее всего, из непредельных соединений (продуктов бактериального разрыва С—С-связи в кольце), а 1,1,7,8-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен — соединение без изолированных двойных связей, различия в процессах ароматизации кажется вполне естественной. Параллельное протекание биохимических процессов, приводящих к образованию секогопанов и 1,1,7,8-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрена представить себе весьма трудно. Таким образом, вероятно, наблюдаемая связь отражает параллельное протекание реакций деструкции моноароматических секогопанов и комбинации дегидрирования и, возможно, деструкции ТГФТ. Подтверждением этого вывода являются данные таблицы 7, из которых четко видно (см. медианы распределений) парал-

лельное падение содержания моноароматических секогопанов и ТГФТ с ростом катагенеза. Причем основное падение содержания происходит при переходе от градации катагенеза ПК-МК₁ к МК₂-МК₃.

Последнее, что следует отметить для четвертой группы параметров — наличие слабой отрицательной связи между величиной Сумма Три-/Сумма Пента- и связанными друг с другом параметрами ТГФТ/1,2,8-ТМФ, ТГФТ % и СГП %. Из всего сказанного выше следует, что эта связь — свидетельство того, что на Сумма Три-/Сумма Пента- все же слегка влияют процессы деструкции сложных молекул и что распад гопанов протекает несколько быстрее, чем хейлантанов (в противном случае коэффициенты корреляции были бы положительными).

Несмотря на то, что в целом разброс основной части значений ряда параметров слишком мал для корреляционного анализа (см. выше), есть образцы, у которых эти значения заметно отличаются от прочих (см. разницу между наибольшими и наименьшими величинами в табл. 1). В первую очередь это так для $C_{29} \alpha\alpha 20S/20(S+R)$ и $C_{29} \beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$, в меньшей степени — $MAC C_{29}-\alpha\text{-рег}: S/(S+R)$. Для этих параметров созданы выборки, включающие все образцы с выделяющимися на общем фоне значениями параметров, к которым были добавлены случайным образом взятые образцы из основной массы. В результате для $C_{29} \alpha\alpha 20S/20(S+R)$ и $C_{29} \beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$ в выборку включены по 12 проб, для $MAC C_{29}-\alpha\text{-рег}: S/(S+R)$ — 11. По этим выборкам вычислены коэффициенты корреляции Спирмена и их уровни значимости.

Коэффициент корреляции между $C_{29} \alpha\alpha 20S/20(S+R)$ и $C_{29} \beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$ оказался для столь малой выборки значимым: $r_s = 0.76$, $УЗ = 1.6 \times 10^{-3}$. Знак коэффициента корреляции соответствует тому, который должен быть при параллельном протекании реакций изомеризации. Однако корреляция обоих указанных стерановых параметров с величиной T_s/T_m отсутствует: уровни значимости в обоих парах равны 0.23. Еще интересней связь этой пары величин с параметром C_{27} ,

диа/рег: имеем отрицательные коэффициенты корреляции с $УЗ = 2.1 \times 10^{-3}$. Хотя согласно (Peters et al., 2005), должно быть наоборот — чем выше глубины изомеризации $C_{29} \alpha\alpha 20R$ в $C_{29} \alpha\alpha 20S$ и $C_{29} \alpha\alpha$ в $C_{29} \beta\beta$, тем в большей степени должно пройти превращение регулярных стеранов и диа-стераны. Следовательно, изомеризация регулярных стеранов в диа-стераны протекает не с насыщенными соединениями, а на стадии, когда в молекулах сохранилась двойная $C=C$ -связь, то есть, скорее — в диагенезе. Тогда как другие реакции изомеризации могут активно протекать и позднее.

Для $MAC C_{29}\text{-}\alpha\text{-рег: } S/(S+R)$ связь с двумя параметрами, которые могут отражать глубину протекания реакций изомеризации ароматических соединений (см. выше), отсутствует ($УЗ = 0.17$ и 0.47 для DBT: 4-Ме-/1-Ме и 1,2,8-ТФТ/ТФТ, соответственно). При этом несмотря на очень малый разброс значений величины MAC диа- + рег- C_{27} : $S/(S + R)$ уровень значимости корреляции пары $\{MAC C_{29}\text{-}\alpha\text{-рег: } S/(S+R), MAC \text{ диа- + рег-} C_{27}: S/(S + R)\}$ равен 0.036 , что в этом случае можно признать значимым. Положительный знак коэффициента корреляции в этой паре естественен для двух реакций эпимеризации хиральных центров. Следовательно, реакции в насыщенных и ароматических фрагментах ароматических соединений в изученных породах протекают независимо друг от друга.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для карбонатных, кремнисто-карбонатных, карбонатно-кремнистых и кремнистых доманиковых отложений Волго-Урала, установлено, что ни один из 85 коэффициентов корреляции между параметрами, которые, как полагают, отражают зрелость ОВ, не попал в область значений, характерных для функциональной зависимости ($|r_s| > 0.95$ по модулю). Наибольшее по абсолютной величине значение равно 0.87 . Следовательно, из 22 параметров зрелости, пригодных для корреляционного анализа, лишь для одного зрелость может быть доминирующим фактором, определяющим его значение. Для остальных возможны два варианта. Один — даже в пределах реакций одного типа соотношения скоростей различаются достаточно сильно, так что говорить об общем приближении к состоянию химического равновесия нельзя. Второй — на величины практически всех параметров влияет по несколько сопоставимых по значению факторов, относительно которых ничего не известно. Обсуждаемые же реакции — лишь один из таких факторов. В любом случае значения ни одной из величин, по которым предлагается определять зрелость ОВ, непосредственно не позволяет этого сделать. Простейшее доказательство данного положения: для пар параметров с

наибольшими коэффициентами корреляции в образцах с одинаковыми значениями одного из параметров значения второго отличаются в 3–5 раз; наибольшие зафиксированные различия — на порядок. То есть при разнице между образцами по любому параметру до пятикратной нельзя утверждать, что ОВ одного из них более зрелое, чем другого. Таким образом, понятие “зрелость” в лучшем случае применимо только при грубом разбиении проб ОВ с шагом по любому параметру, соответствующему примерно десятикратному его изменению. Для детальной характеристики следует использовать термин “зрелость” с указанием параметра, по которому она определена (например, “зрелость по отношению T_s/T_m ”). При этом использовать несколько таких показателей, основанных на реакциях разных типов.

Общее число пар параметров, для которых абсолютная величина коэффициента корреляции Спирмена лежит в диапазоне $0.8\text{--}0.9\text{--}8$, в диапазоне $0.6\text{--}0.8\text{--}24$. Большая их часть (7 из первого и 18 из второго интервала значений) — для величин, в основе которых лежат реакции деструкции $C\text{--}C$ -связей. Показано, что глубина протекания этого типа реакций существенно влияет в первую очередь на величины K_i и $C_{21}/\Sigma C_{27\text{--}29}$. Внутри группы реакций разрыва $C\text{--}C$ -связей есть минимум две подгруппы, для которых скорости реакций практически не связаны между собой. А именно, тройка параметров $TAI/TAII$, $MAC C_{21}/\Sigma C_{27\text{--}29}$ и Сумма бензолов/ C_{40} гидр. весьма слабо связана с величинами, определяемыми глубиной распада гопанов, хейлантанов и стеранов.

Из реакций изомеризации насыщенных полициклических систем тесно связаны эпимеризация хирального центра $C\text{--}20$ стеранов и преобразования стеранов $C_{29}, \alpha\alpha$ в $C_{29}, \beta\beta$. При этом связи с реакцией трансформации 22, 29, 30-триснорметилгопана 17α (Н)- в 18α (Н)- нет. Особняком стоит преобразование регулярных стеранов в диа-стераны. Показано, что этот процесс идет на стадии непредельных, а не насыщенных соединений, что соответствует данным (Петров, 1984).

Из всех рассмотренных параметров, в основе которых лежат реакции изомеризации ароматических соединений, только два могут отражать глубину протекания этих реакций: DBT: 4-Ме-/1-Ме и 1,2,8-ТМФ/ТМФ. Прочие или мало информативны для изученных образцов, или определяют, в основном, особенностями состава исходного ОВ.

Установлено, что предложенное в (Бурдельная, Бушнев, 2021) отношение $ТГФТ/1,2,8\text{-ТМФ}$ как характеристика глубины реакций дегидрирования, строго говоря, таковым не является, поскольку 1,2,8-триметилфенантрен не является конечным продуктом превращения 1,1,7,8-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрена (ТГТФ), а,

скорее всего, изомеризуется в более термодинамически устойчивые триметилфенантрены. Более корректно (по крайней мере, в пределах одной формации) анализировать абсолютную концентрацию во фракции ароматических соединений исходного ТГТФ. При этом не исключено, что падение содержания ТГТФ обусловлено не только реакцией дегидрирования, но и реакциями разрыва C—C-связей насыщенной части молекулы, в пользу чего говорит положительная и немалая корреляция содержания ТГФТ и моноароматических секогопанов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бурдельная Н.С., Бушнев Д.А. (2021) Новый показатель зрелости в органическом веществе доманиковых отложений. *Геология и геофизика*. **62**(2), 187–196.
- Орлов А.И. Прикладная статистика. Учебник для вузов. М.: Издательство “Экзамен”. 2004. 656 с.; 2007, 672 с.
- Петров Ал.А. (1984) Углеводороды нефти. М.: Наука. 263 с.
- Смирнов М.Б. (2013) *Основы обработки экспериментальных данных. Курс лекций. Учебное пособие для химиков и геохимиков*. ИНХС РАН. М., 162 с.
- Смирнов М.Б., Фадеева Н.П., Борисов Р.С., Полудеткина Е.Н. (2018) Характеристика органического вещества доманикоидных отложений верхнего девона северных и центральных районов Волго-Урала по составу насыщенных биомаркеров. *Геохимия*. (8), 774–790.
- Smirnov M.B., Borisov R.S., Fadeeva N.P., Poludetkina E.N. (2018) The characteristics of the organic matter of the upper Devonian domanik-type deposits in the northern and central regions of the Volga-Ural basin according to saturated biomarkers composition. *Geochem. Int.* **56**(8), 812–827.
- М.Б. Смирнов, Н.П. Фадеева. (2019) К вопросу об информативности масс-спектральных диагностических отношений и критериев на их основе для проверки геохимических гипотез. Масс-спектрометрия. (1), 73–78.
- Смирнов М.Б., Фадеева Н.П., Полудеткина Е.Н. (2020). Распространение аноксичных условий в фотическом слое бассейна седиментации при формировании органического вещества доманиковых отложений северных и центральных районов Волго-Уральского НГБ. *Геохимия*. **65**(3), 277–288.
- Smirnov M.B., Fadeeva N.P., Poludetkina E.N. (2020) Distribution of anoxic conditions in the photic layer of sedimentation basin during formation of organic matter in the domanic sediments of the northern and central areas of Volga-Ural petroleum basin. *Geochem. Int.* **58**(3), 321–331.
- Смирнов М.Б., Фадеева Н.П.. (2022). Дифференциация органического вещества отложений доманика северных и центральных районов Волго-Уральского НГБ по составу моноароматических стеранов. *Геохимия*. **67**(7), 655–667.
- Харченко М.А. (2004) Корреляционный анализ. Учебное пособие для вузов. Изд. Воронежского гос. университета. 301 с.
- Хисамов Р.С., Губайдуллин А.А., Базаревская В.Г., Юдинцев Е.А. (2010). Геология карбонатных сложно построенных коллекторов девона и карбона Татарстана. Казань: Изд-во “Фэн” Академии наук РТ-283 с.
- Clifford D.J., Clayton J.L., Damste J.S.S. (1998) 2,3,6-/3,4,5-Trimethyl substituted diaryl carotenoid derivatives (Chlorobiaceae) in petroleum in the Belorussian Pripyat River Basin. *Org. Geochem.* **29**(5–7), 1253–1267.
- Koopmans M.P., Koster J., van-Kaam-Peters H.M.E., Kenig F., Schouten S., Hartgers W.A., de Leeuw J.W., Damste J.S.S. (1996) Diagenetic and catagenetic products of isorenieratene: Molecular indicators for photic zone anoxia. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **60**(22), 4467–4496.
- Mango F.D. (1992) Transition metal catalysis in the generation of petroleum and natural gas. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **56**, 553–555.
- Mango F.D. (1994) The origin of light hydrocarbons in petroleum: Ring preference in the closure of carbocyclic rings. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **58**, 895–901.
- Mango F.D. (2000) The origin of light hydrocarbons. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **64**, 1265–1277.
- Peters K.E., Walters C.C., Moldovan J.M. (2005) *The Biomarker Guide* Second edition. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History. — Cambridge University Press 1029 p.
- Waples D.W., Machihara T. (1991). Biomarkers for Geologists. American Association of Petroleum Geologists, Methods in exploration series. (9), 71 p.

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ CH_4 И CO_2 В ОСАДКАХ АРКТИЧЕСКИХ МОРЕЙ

© 2023 г. В. С. Севастьянов^a, *, В. Ю. Федулова^a, О. В. Кузнецова^a, С. Г. Наймушин^a,
Н. В. Душенко^a, В. С. Федулов^a, А. П. Кривенко^a, А. И. Малова^a, Е. А. Ткаченко^a

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

*e-mail: vsev@geokhi.ru

Поступила в редакцию 01.04.2022 г.

После доработки 08.08.2022 г.

Принята к публикации 24.08.2022 г.

Проведено исследование распределения концентраций CH_4 и CO_2 и других газов в осадках Карского, Лаптевых и Восточно-Сибирского морей. Установлено, что существует корреляция между CH_4 и CO_2 в большинстве колонок морских осадков. Коэффициент корреляции R для осадков Карского моря варьируется в диапазоне от 0.58 до 0.97 и не зависит от характера распределения газов по глубине осадка. Предположительно, в морских осадках метаногенез, сопряженный с сульфатредукцией, и гидрогенотрофный метаногенез приводят к росту концентрации CH_4 на фоне высокой концентрации CO_2 . Наличие большой концентрации диметилсульфида в осадках свидетельствует о параллельном образовании CH_4 и CO_2 в результате метилотрофного метаногенеза с участием CH_3SCH_3 . В верхних слоях осадка могут наблюдаться противоположные закономерности распределения концентраций газов CH_4 и CO_2 . То, что коэффициенты корреляции газов CH_4 и CO_2 для осадков моря Лаптевых могут иметь отрицательные и положительные значения, вероятно, обусловлено тем, что в верхних слоях осадка, захваченного короткими колонками, процессы газообразования идут иначе, по сравнению с глубокими слоями.

Ключевые слова: морские осадки, море Лаптевых, Карское море, метан, сиповые поля, углерод, изотопный состав

DOI: 10.31857/S0016752523020085, **EDN:** SKYTGR

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на многочисленные исследования органического вещества (ОВ) и газов осадков арктических морей (Галимов и др., 2006; Галимов, Кодина, 1982; Леин и др., 2007; Леин и др., 2012; Coffin et al., 2013; Semenov et al., 2020; Stein et al., 2003), до сих пор процессы образования газов в морских осадках остаются малоизученными. Известно, что в верхних горизонтах донных осадков протекают аэробные процессы, в нижних анаэробные. CH_4 и CO_2 являются конечными продуктами разложения органических веществ.

В зависимости от геохимических условий, процессы сульфат-редукции и метаногенеза могут идти как параллельно, так и замедлять друг друга. Например, при образовании CH_4 путем ферментации ацетата процессы сульфат-редукции и метаногенеза идут параллельно. Конкуренция возникает, если единственным процессом, контролирующим метаногенез, является восстановление CO_2 водородом, а количество сульфат-ионов достаточно для образования сероводорода (Федоров и др., 2007).

Известно, что в анаэробных условиях может происходить окисление метана консорциумом метанотрофных архей и сульфатредуцирующих бактерий (Каллистова и др., 2017; Knittel, Boetius, 2009; Hoehler et al., 1994; Boetius et al., 2000), но метаболизм данного процесса и факторы, контролирующие скорость окисления не до конца понятны.

В работе (Whelan, 1974) было показано, что распределение концентраций CH_4 и CO_2 в прибрежных болотных осадках южной Луизианы зависело от происходящих микробиологических процессов. На севере болот торфяные осадки покрыты пресной водой. На юге болотные осадки покрыты солоноватой водой, которая образуется в результате смешения пресной и морской воды. Наблюдалось схожее распределение концентраций CH_4 и CO_2 по колонке осадков на севере болот и различное на юге болот.

В ходе южнокорейской экспедиции ARA09C в 2018 г. была получена положительная корреляция концентраций CH_4 и CO_2 по колонке осадка станции AM01 в Чукотском море (Kim et al., 2020).

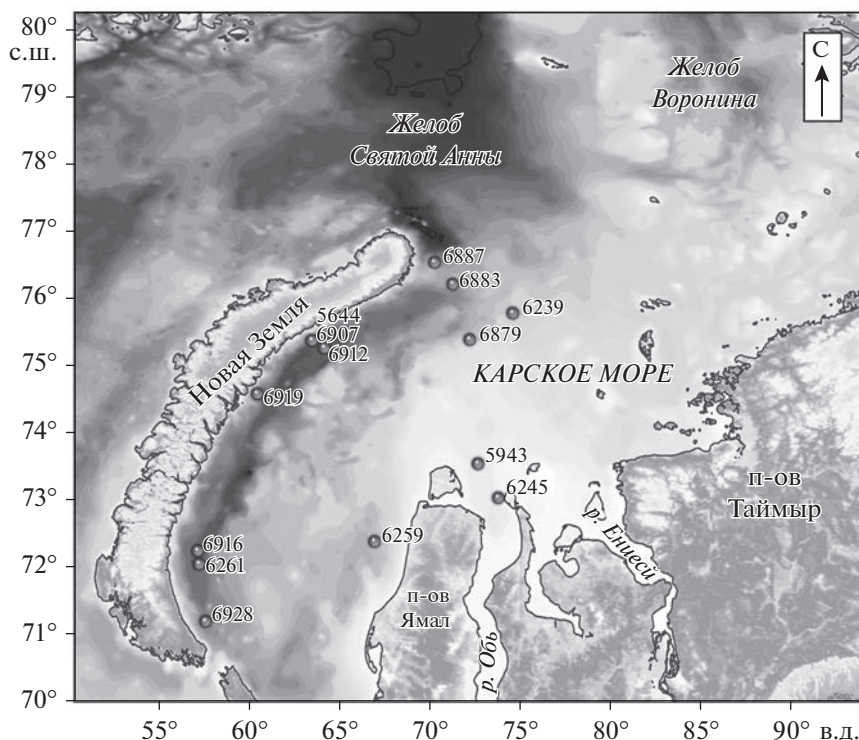


Рис. 1. Станции пробоотбора донных осадков 69-го, 72-го, 76-го и 81-го рейсов НИС “Академик Мстислав Келдыш” в 2017–2020 г. в Карском море. (Масштаб 1 : 10000000).

Целью данной работы являлось изучение закономерностей и зависимостей вертикального распределения концентраций газов CH_4 и CO_2 по колонкам осадков Карского, Лаптевых и Восточно-Сибирского морей и выявление процессов, приводящих к особенностям их распределения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В 2017–2020 гг. в рейсах 69, 72, 76 и 81 НИС “Академик Мстислав Келдыш” был осуществлен пробоотбор донных осадков в Карском, Лаптевых и Восточно-Сибирских морях. Положение станций показано на рис. 1 и 2. Станция 5602-2 находилась в Восточно-Сибирском море (рейс 69, более подробное изучение осадков Восточно-Сибирского моря приведено в работе Севастьянов и др., 2019). В табл. 1 отображена дополнительная информация по исследованным станциям.

Районы исследований описаны в работах (Севастьянов и др., 2021; Флинт и др., 2018; Богоявленский и др., 2021; Панова и др., 2017; Varanov et al., 2020, Вержбицкий и др., 2012). Карское, Лаптевых и Восточно-Сибирское моря — это мелководные шельфовые моря арктического бассейна, находящиеся под влиянием речного стока. Наибольший объем речного стока в Карском, наименьший — в Восточно-Сибирском море. Влияние речного стока в море Лаптевых наиболее

ощутимо прослеживается в восточной части моря. В отличие от Карского моря, в море Лаптевых и Восточно-Сибирском море широко распространены многолетнемерзлые породы, деградация которых приводит к локальным выбросам метана в водную толщу (метановые сипы). Кроме того, численность бактерий в водах Карского моря на порядок ниже, чем в море Лаптевых, но заметно возрастает в южной части Карского моря вблизи устьев Оби и Енисея (Саввичев и др., 2010).

Морские осадки отбирали с помощью бокс-корера (БК) и гравитационной трубы большого диаметра (ТБД). На каждой станции отбирали только одну колонку осадков. Длина колонок осадков, отобранных БК, не превышала 50 см, отобранных ТБД, не превышала 5 м. Колонки донных осадков в море Лаптевых отбирали только с помощью бокс-корера, поэтому длина колонок была небольшой. Мокрые морские осадки (300 мл) помещали в бутылки (0.5 л) с насыщенным раствором NaCl , создавали в них гелиевый пузырь объемом 10 мл, в который извлекали находящиеся в осадке газы. Для этого бутылки помещали в ультразвуковую ванну на 20 мин, затем в сушильный шкаф, нагретый до температуры 50–60°C, на 12 ч. Гелиевый пузырь с извлеченными газами с помощью шприца переносили в герметичный пенициллиновый флакон объемом 20 мл, предварительно заполненный солевым раство-

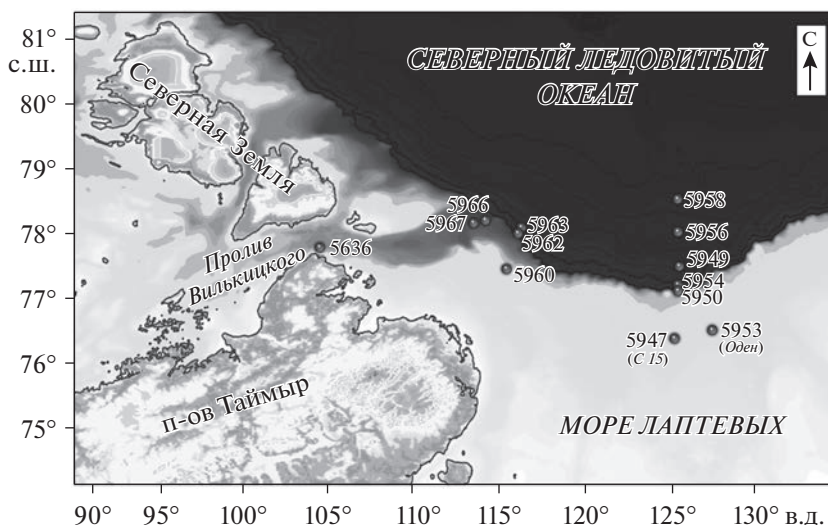


Рис. 2. Станции пробоотбора морских осадков 72-го и 69-го рейсов НИС “Академик Мстислав Келдыш” в 2018 г. в море Лаптевых. (Масштаб 1 : 10000000).

ром. Концентрацию газов измеряли при помощи газового хроматографа “КристалЛюкс-4000М” (Йошкар-Ола, Россия) с капиллярными колонками HP-Plot Q (30 м × 0.53 мм × 40 мкм) и ZB-5 (30 м × 0.53 мм × 5 мкм). Поток газа-носителя гелия марки 6.0 составлял 10 мл/мин, температура термостата 120°C. Для анализа углеводородных газов использовали пламенно-ионизационный детектор, серосодержащих газов — пламенно-фотометрический, CO_2 — детектор по теплопроводности. Среднее значение концентраций газов рассчитывали по трем измерениям.

Изотопный состав углерода CO_2 , выделенного из осадков, измеряли методом CF-IRMS (масс-спектрометрия изотопных отношений при постоянном потоке), используя газовый хроматограф HP 6890 (Hewlett Packard) с капиллярной колонкой Poraplot Q (30 м × 0.32 мм × 0.25 мкм), соединенный с масс-спектрометром изотопных отношений Delta Plus (Thermo Fisher Scientific, Бремен, Германия). Концентрация остальных газов была ниже предела количественного обнаружения. Поток газа-носителя гелия марки 6.0 составлял 2 мл/мин, температура термостата 40°C. В качестве стандарта использовали CO_2 , аттестованный по международному стандарту TEX-843C (OZTech), имеющему значение $\delta^{13}\text{C} = -40.79\text{‰}$. Стандартное отклонение составило $<\pm 0.2\text{‰}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

Коэффициенты корреляции R концентраций газов CH_4 и CO_2 по колонкам осадков в морях Российской Арктики представлены в табл. 1. Коэффициент корреляции рассчитывали для имеющихся горизонтов осадка, исключая горизонты с

аномальной концентрацией, поскольку механизм газообразования в тонком поверхностном слое осадка может отличаться от механизмов в остальном осадке.

Колонки морских осадков в море Лаптевых отбирали с помощью бокс-корера, поэтому длина колонок была небольшой. Первые исследования выделенных из осадков моря Лаптевых газов представлены в работе (Севастьянов и др., 2021). Коэффициенты корреляции концентраций газов CH_4 и CO_2 по колонкам осадков моря Лаптевых могут быть отрицательными: $R = -0.79$ (станция 5960), $R = -0.31$ (станция 5963); положительными: $R = 0.70$ (станция 5950), $R = 0.59$ (станция 5954), $R = 0.58$ (станция 5958), $R = 0.68$ (станция 5962); либо иметь значение близкое к нулю $R = 0.05$ (станция 5949). Коэффициенты корреляции концентраций газов CH_4 и CO_2 в области сипов (станции 5947, 5953-1, 5953-3) варьировались в диапазоне от 0.01 до 0.58. Значения коэффициентов корреляции представлены в табл. 2.

Поэтому кривые распределения концентраций газов CH_4 и CO_2 по колонкам осадков иногда различаются, особенно в поверхностном слое (0–15 см), т. к. процессы газообразования в морских осадках, связанные с трансформацией ОВ, могут иметь разную природу. На рис. 3 для станций 5960, 5963 видно, что в поверхностном слое колонки осадка для станции 5960 наблюдается положительная корреляция между газами CH_4 и CO_2 , а для колонки станции 5963 она отрицательная.

На рис. 4 представлены кривые распределения газов CH_4 и CO_2 в колонке осадка станции 5602-2, расположенной примерно в 250 км от устья р. Индигирка. Можно сделать вывод, что до горизонта 66.5 см концентрации газов коррелируют между

Таблица 1. Пробоотбор донных осадков на станциях в Карском, Лаптевых и Восточно-Сибирском морях

Станция	Расположение	№ рейса	Глубина моря, м	Длина колонки, см
5602-2	Восточно-Сибирское м.	69	27	177
5636	прол. Вилькицкого	69	225	419
5644	зал. Благополучия Нов. Земли	69	120	454
5943	Карское м.	72	31,5	32
5947	м. Лаптевых, поле сипов С15	72	72,5	22
5949	м. Лаптевых, Восточный разрез	72	467	44
5950	м. Лаптевых, Восточный разрез	72	1074	34
5953-1	м. Лаптевых, поле сипов Оден	72	64	28
5953-3	м. Лаптевых, поле сипов Оден	72	63	24
5954	м. Лаптевых, Восточный разрез	72	1545	42
5956-2	м. Лаптевых, Восточный разрез	72	2348	44
5958	м. Лаптевых, Восточный разрез	72	2987	43
5960	м. Лаптевых, Хатангский разрез	72	354	34
5962	м. Лаптевых, Хатангский разрез	72	1090	24
5963	м. Лаптевых, Хатангский разрез	72	1485	42
5966	прол. Вилькицкого	72	415	32
5967	прол. Вилькицкого	72	425,2	47
6239	Карское м., вблизи п-ова Ямал	76	180	362
6245	Карское м., эстуарий реки Оби	76	28	213
6259	Карское м.	76	90	223
6261	Карское м., Новоземельская вп.	76	330	260
6879	Карское м., склон желоба Святой Анны	81	170	408
6883	Карское м., склон желоба Святой Анны	81	180	278
6887	Карское м., желоб Святой Анны	81	520	334
6907	залив Благополучия Новой Земли	81	170	292
6912	Карское м., Новоземельская вп.	81	310	319
6916	Карское м., Новоземельская вп.	81	350	274
6919	Карское м., залив Русанова	81	230	265
6928	Карское м., Новоземельская вп.	81	260	367

собой, а для более глубоких горизонтов наблюдается обратная корреляция.

Средние концентрации газов в колонках осадков Карского моря приведены в табл. 3, для моря Лаптевых в (Севастьянов и др., 2021). Видно, что средние концентрации газов в колонке осадков в эстуарии р. Оби (станции 5943 и 6245) превышают концентрации газов в колонках осадков на других станциях. Концентрации непредельных углеводородных газов в морском осадке обычно превышают концентрации предельных углеводородных газов. При этом обычно средняя концентрация CO_2 превышает среднюю концентрацию CH_4 в 10^2 – 10^3 раз, а средняя концентрация CH_4 может превышать среднюю концентрацию CH_3SCH_3 в 2–10 раз. CH_3SCH_3 образуется при разложении водорослей и цианобактерий (Zhuang et al., 2017). В

зоне сульфатредукции соединение CS_2 окисляется с образованием COS (Bodenbender et al., 1999). Также в табл. 3 представлены сернистые газы с высокой концентрацией, которые свидетельствуют о бактериальной активности в морских осадках.

В эстуарии р. Оби морские осадки содержат повышенную концентрацию CH_4 и органического вещества (Леин, Иванов, 2009; Саввичев и др., 2010). Коэффициент корреляции концентраций газов CH_4 и CO_2 для колонок станций 5943 и 6245 имеет значение 0.67 и 0.95, соответственно.

На рис. 5 видно распределение газов по колонке осадка станции 6245, расположенной в эстуарии р. Оби. Характер распределения CH_4 в осадке соответствует распределению CO_2 . Концентрации CH_4 и CO_2 синхронно возрастают вглубь осадка. На горизонте 170–190 см были обнаружены макси-

Таблица 2. Значения коэффициентов корреляции (*R*) концентраций газов CH₄ и CO₂ по колонкам осадков в морях Российской Арктики

Станция	<i>R</i> (без учета ВСО*, см)	Станция	<i>R</i> (без учета ВСО*, см)
5602-2	0.45 (0–12)	5966	0.40
5636	0.97 (0–12)	5967	0.57
5644	0.44 (0–64)	6239	0.13 (0–2)
5943	0.67 (0–1)	6245	0.95
5947	0.58	6259	0.58
5949	0.05	6261	0.80 (0–30)
5950	0.70 (0–1)	6879	0.97 (0–4)
5953-1	0.01	6883	0.93 (0–8)
5953-3	0.39	6887	0.84 (0–8)
5954	0.59	6907	0.97 (0–24)
5956-2	0.16	6912	0.94 (0–20)
5958	0.58	6916	0.81 (0–12)
5960	–0.79	6919	0.49 (0–4)
5962	0.68	6928	0.93 (0–5)
5963	–0.31		

* ВСО – верхний слой осадка.

мальные концентрации CH₄ и CO₂. Следует отметить, что от поверхности осадка до горизонта 80 см наблюдается обратная корреляция CH₄ и CO₂, а затем корреляция становится положительной. Величина δ¹³C(CO₂) изменяется с глубиной осадка станции 6245 от –17 до –27‰ (рис. 5б). Коэффициент корреляции концентрации CO₂ и δ¹³C(CO₂) имеет отрицательное значение *R* = –0.76. Это озна-

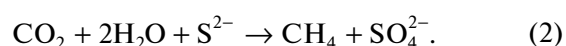
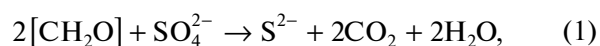
чает, что при увеличении содержания CO₂ в осадке величина δ¹³C(CO₂) убывает. Концентрация CH₃SCH₃ в колонке остается постоянной, за исключением первых 10 см колонки.

На границе эстуария р. Оби расположена станция 5943. Длина колонки отобранного осадка составила 32 см, коэффициент корреляции *R* = 0.67. Для этой колонки также наблюдается обратная корреляция между концентрациями газов CH₄ и CO₂ до горизонта 23 см, а затем корреляция становится положительной. Высокие коэффициенты корреляции получены для осадков в Новоземельской впадине *R* = 0.80 (ст. 6261), *R* = 0.81 (ст. 6916), *R* = 0.93 (ст. 6928), *R* = 0.94 (ст. 6912) и в желобе Святой Анны *R* = 0.84 (ст. 6887), *R* = 0.93 (ст. 6883), *R* = 0.97 (ст. 6879). Для осадков в заливе Благополучия Новой Земли коэффициент корреляции *R* равен 0.97 (ст. 6907) и 0.44 (ст. 5644). Только для колонок осадков станции в заливе Русанова (ст. 6919), станции 6259 вблизи полуострова Ямал и станции 6239 коэффициент корреляции газов равен 0.49, 0.58, 0.13, соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ

Основные реакции генерации CH₄ и CO₂ происходят в результате сульфат-редукции, ацетогенного метаногенеза и метилотрофного метаногенеза с участием диметилсульфида (Каллистова и др., 2017).

1. Сульфат-редукция.

**Таблица 3.** Средняя концентрация газов в осадках Карского моря

Станции	Газы, мкг/л							
	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	COS	CH ₃ SCH ₃
6239	199.6	0.548	3.93×10^{-2}	н.о.	н.о.	0.230	1.15×10^{-2}	7.883
6245	517.6	1.896	5.03×10^{-2}	»	»	н.о.	1.09×10^{-2}	9.347
6259	384.9	2.066	5.61×10^{-2}	»	»	»	1.81×10^{-2}	6.932
6879	559.2	2.423	4.49×10^{-2}	5.36×10^{-2}	»	1.406	5.30×10^{-3}	2.186
6883	639.5	2.715	4.45×10^{-1}	4.32×10^{-2}	»	1.404	5.18×10^{-3}	1.729
6887	638.9	2.253	4.38×10^{-1}	4.26×10^{-2}	»	1.399	7.58×10^{-3}	1.535
6907	188.4	2.207	3.50×10^{-1}	1.16×10^{-2}	»	1.408	1.49×10^{-3}	0.624
6912	262.8	1.827	4.53×10^{-1}	2.66×10^{-2}	»	1.260	1.25×10^{-3}	0.359
6916	663.7	1.872	4.61×10^{-1}	4.18×10^{-2}	»	1.441	1.09×10^{-2}	0.539
6919	347.6	3.305	н.о.	2.63×10^{-2}	»	н.о.	4.54×10^{-2}	0.238
6928	1389.9	2.798	4.76×10^{-1}	4.13×10^{-2}	9.42×10^{-1}	1.431	5.87×10^{-2}	0.364

Примечания. н.о. — не определено (ниже предела обнаружения).

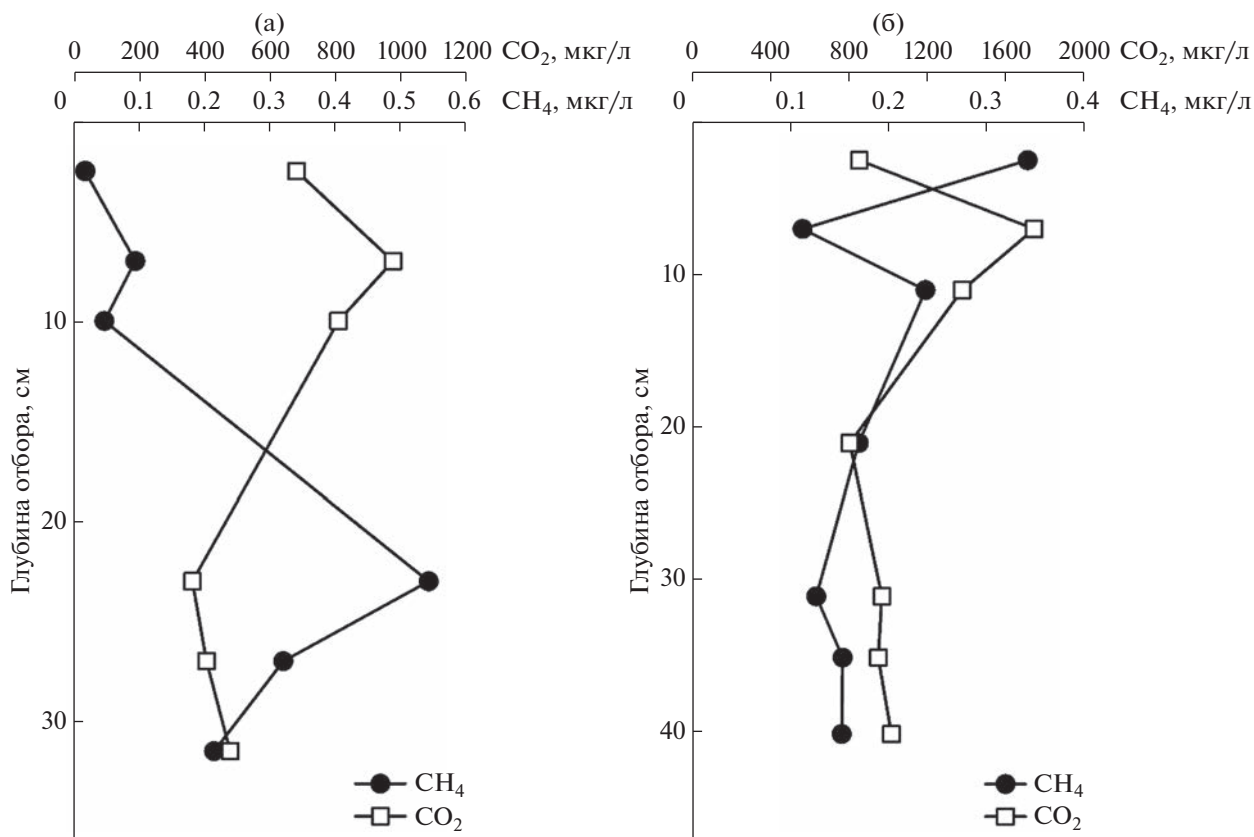
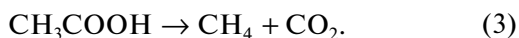


Рис. 3. Распределение концентрации газов CH_4 и CO_2 по колонкам осадков станций 5960 (а) и 5963 (б) в море Лаптевых.

Для того чтобы реакция (2) могла осуществиться, реакции (1) и (2) должны быть химически последовательными, чтобы энергетический выход первой мог обеспечить энергетический выход второй. В ходе процесса метанообразования баланс серы остается неизменным. Метаболизм серы в микробиологическом процессе метанообразования играет роль катализатора. Если бы CH_4 образовывался исключительно за счет CO_2 , то рост его концентрации сопровождался бы уменьшением CO_2 (Галимов, Кодина, 1982).

2. Ацетогенный метаногенез.

Метаногенные археи не используют в качестве источников питания и энергии органические соединения сложнее ацетата. Однако, они могут находиться в синтрофной ассоциации с неметаногенными микроорганизмами, способными превращать в ацетат более сложные соединения (Федоров и др., 2007).



3. Метаногенез с участием диметилсульфида.

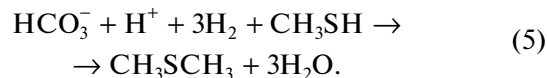
В процессе диагенеза морских осадков может происходить расщепление бактериями рода *Re-lagibacterales* диметилсульфониопропианата, который входит в состав водорослей и цианобакте-

рий, а также образование в большом количестве CH_3SCH_3 (Keller et al., 1989). Помимо этого, CH_3SCH_3 может образовываться в осадке путем метилирования H_2S в анаэробных условиях. Например, метоксилированные ароматические соединения (в частности, мономеры лигнина) под действием микробов в присутствии H_2S преобразуются в метантиол:

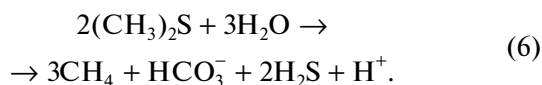


где R обозначает H или ароматическую группу.

Затем, под влиянием ферментов бактерий происходит фиксация бикарбоната и метилирование метантиола с образованием CH_3SCH_3 :



В дальнейшем, при анаэробных условиях в морском осадке CH_3SCH_3 преобразуется в метан в соотношении 1 : 1.5:



Таким образом, CH_3SCH_3 является неотъемлемым метаногенным соединением в морских осадках для сульфат-редукции (Zhuang et al., 2017).

Следует отметить, что коэффициент корреляции концентраций газов CH_4 и CO_2 для колонок длиной 200–400 см существенно больше, чем для колонок длиной до 50 см, что можно видеть в табл. 2. Например, для колонки осадка станции 5636, длиной 419 см, отобранной в проливе Вилькицкого, $R = 0.97$, для коротких колонок (до 45 см) станций 5966 и 5967 R равен 0.40 и 0.57 соответственно.

Коэффициенты корреляции концентраций газов CH_4 и CO_2 в колонках морских осадках в области сипов (станции 5947, 5953-1, 5953-3) имели небольшое значение. Это объясняется тем, что в области сипов по системам активных разломов и субвертикальных трещин (Богоявленский и др., 2021) происходит просачивание термогенных газов из глубинных источников в приповерхностные отложения и смешение их с бактериальным газом. Такая миграция газов приводит к нарушению корреляции концентраций CH_4 и CO_2 . Вертикальные профили распределения газов для станций 5947, 5953-1, 5953-3 приведены в работе (Севастьянов, 2021).

То, что коэффициенты корреляции концентраций газов CH_4 и CO_2 для осадков моря Лаптевых могут иметь отрицательные и положительные значения, обусловлено небольшой длиной колонок осадков и более высокой микробной активностью по сравнению с осадками Карского моря (Саввичев и др., 2010). О микробной активности в морских осадках можно судить по их повышенной газовой насыщенности (табл. 2 в Севастьянов и др., 2021). В верхней части морского осадка (до 50 см) может происходить изменение характера зависимости между концентрациями CH_4 и CO_2 (рис. 3 в Севастьянов и др., 2021), свидетельствующее об изменении доминирующих микробиологических процессов в верхних горизонтах осадка. С увеличением глубины осадка микробиологическая активность уменьшается, а корреляция концентраций газов увеличивается.

Низкое значение коэффициента корреляции $R = 0.45$ для колонки осадка станции 5602-2 в Восточно-Сибирском море связано с тем, что биологические процессы, происходящие на разных горизонтах осадка, различаются (рис. 4). Для верхних горизонтов осадка (до 66.5 см) наблюдалась положительная корреляция между концентрациями газов CH_4 и CO_2 в результате протекания процессов (2) и (3), а на нижних горизонтах отрицательная корреляция связана с доминирующим процессом анаэробного окисления метана за счет восстановления сульфатов (Федоров и др., 2007). Поэтому, при уменьшении концентрации CH_4 концентрация CO_2 возрастает. Подобное

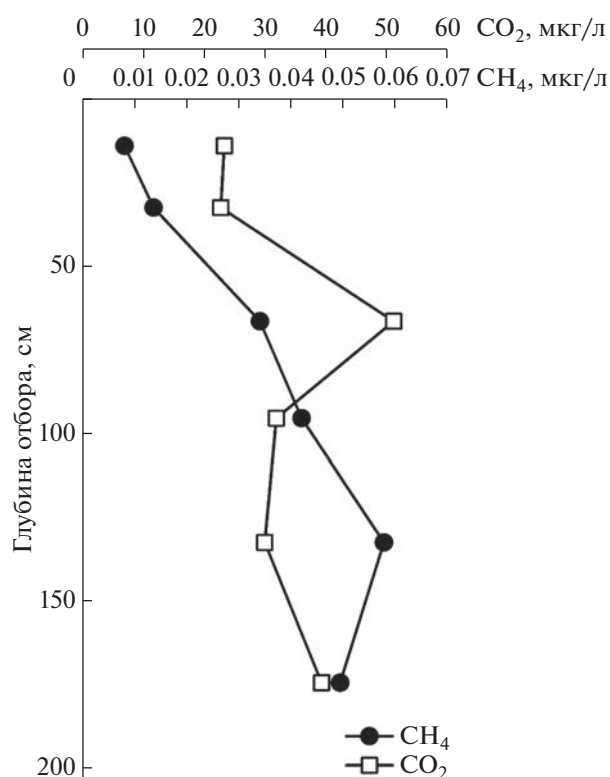


Рис. 4. Распределение концентраций газов CH_4 и CO_2 по колонке осадков станции 5602-2 в Восточно-Сибирском море.

распределение концентраций газов CH_4 и CO_2 по колонке можно видеть на рис. 3 для станции 5960, для станции 5963 (рис. 4) показано прямо противоположное распределение концентраций газов CH_4 и CO_2 : положительная корреляция для верхних горизонтов осадка и отрицательная корреляция для нижних горизонтов. Подобное также наблюдается для станции 6245 (рис. 5) в Карском море.

Проведенные исследования показали, что в осадках Карского моря в большинстве случаев наблюдается синхронный рост и убыль концентрации газов CH_4 и CO_2 . Значение коэффициента корреляции R варьируется от 0.58 до 0.97 и не зависит от характера распределения концентрации газов в морском осадке. Обнаруженный в осадках CH_3SCH_3 (табл. 2) доказывает, что в морских осадках происходит образование CH_4 и CO_2 в результате метилотрофного метаногенеза с участием CH_3SCH_3 . Еще одним способом образования CO_2 и CH_4 , являются сопряженные процессы сульфатредукции и метанообразования. Эти два процесса являются метаболически неразрывно сопряженными (Галимов, Кодина, 1982). Так как по термодинамическим расчетам сульфатредуцирующие бактерии подавляют скорость метаноген-

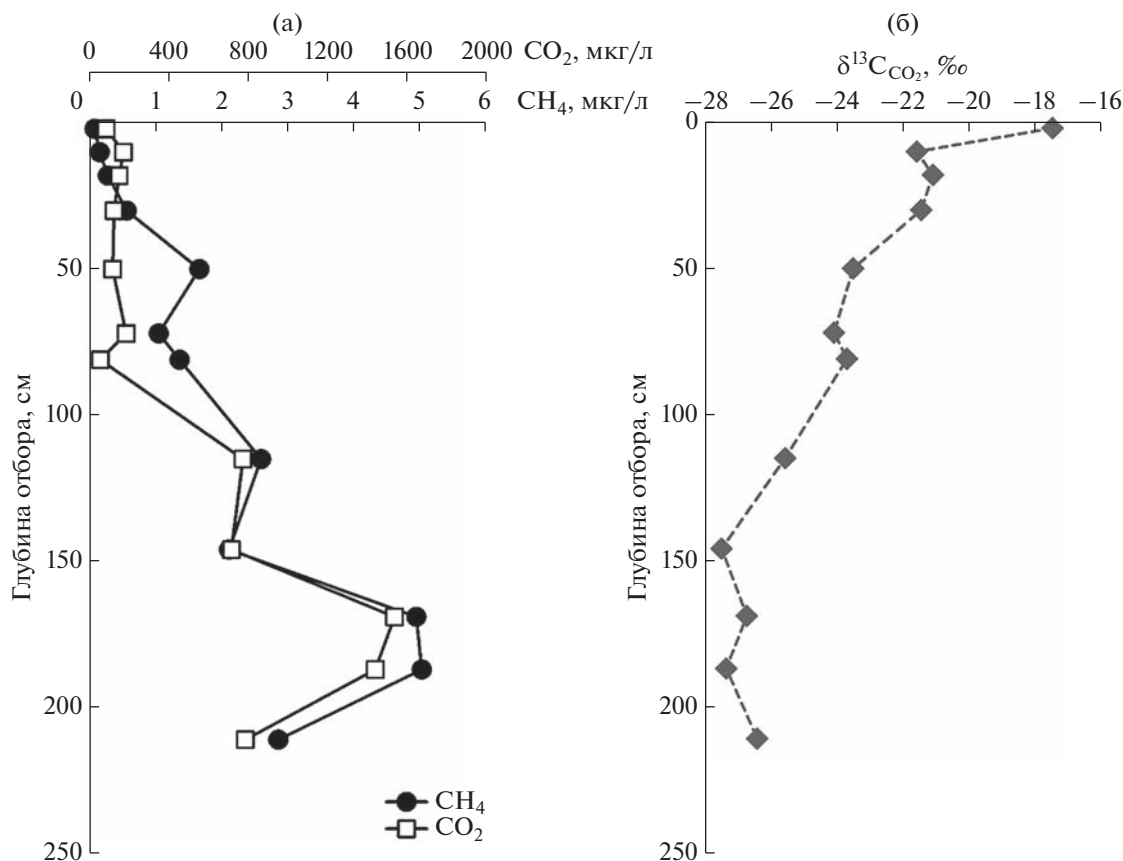


Рис. 5. Распределение концентрации газов (а) и $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ (б) по колонке осадка станции 6245.

неза (Федоров и др., 2007), концентрация CO_2 в осадке существенно выше концентрации CH_4 (табл. 3). Вероятнее всего реакции (1), (2), а также гидрогенотрофный метаногенез идут параллельно, приводя к росту концентрации метана на фоне высокой концентрации CO_2 . Реакции (3) и (6) имеют меньшее значение, так как не приводят к образованию значительной концентрации CO_2 .

В некоторых случаях, корреляция отсутствовала, например, для осадков станций 6239 и 6919, что связано с особенностями литогенеза и притоком глубинных газов в местах пробоотбора. Станция 6919 расположена в заливе Русанова, в которой зафиксирована разломная структура в ходе 81 рейса, а станция 6239 расположена вблизи Известинской моноклинали, под которой, как предполагается, находится крупное скопление газов (Вербжицкий и др., 2012). Средняя концентрация CH_4 в колонке станции 6919 равна 3.305 мкг/л и превышает среднюю концентрацию CH_4 в других колонках осадков Карского моря и моря Лаптевых (Севастьянов и др., 2021). Незначительная концентрация CH_3SCH_3 указывает на слабую микробиологическую активности в осадке станции. В колонке станции 6239 средние значения

концентраций газов (CH_4 , CO_2 , C_2H_4 , C_4H_8) значительно меньше по сравнению с осадками других станций Карского моря. Также на этой станции наблюдается обратная ситуация для CH_3SCH_3 (табл. 3). Высокая концентрация CH_3SCH_3 свидетельствует о высокой микробиальной активности в этом осадке (Zhuang et al., 2017).

Для станций 5644 и 6907 в заливе Благополучия архипелага Новая Земля коэффициенты корреляции R сильно различаются (табл. 2). Это обусловлено расположением залива Благополучия в зоне субвертикальных трещин разломной структуры. Вероятно, станция 5644 находится в зоне разлома. Поэтому в осадок поступают термогенные газы из глубинных источников, которые смешиваются с биогенными газами, образованными в верхней части осадочного разреза. Вероятно, следствием этого является низкий коэффициент корреляции. Доказательством глубинного происхождения CO_2 служит высокое среднее значение изотопного состава углерода CO_2 $\delta^{13}\text{C} = -10.46 \pm 0.89\text{‰}$. Для станции 6907, которая, вероятно, не имеет подобных особенностей расположения, изотопный состав углерода CO_2 имеет низкое значение $\delta^{13}\text{C} = -21.08 \pm 1.49\text{‰}$, которое свидетельствует о

биогенном происхождении CO_2 (Dai et al., 1996; Meister, Reyes, 2019).

В некоторых колонках (станции 5949, 5950, 6261, 6912, 6916) в поверхностном слое (0–15 см) осадков наблюдались повышенная в несколько раз концентрация CO_2 по сравнению с более глубокими горизонтами. Это связано с аэробным окислением метана метанотрофами или с анаэробным окислением метана в результате восстановления сульфатов. При этом в поверхностных слоях морских осадков фиксируются значения $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2) = -16\ldots-14\text{‰}$. В результате диффузии CO_2 из осадка в водную среду происходит возрастание величины $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ в приповерхностных слоях осадка.

В эстуарии р. Оби морские осадки содержат повышенную концентрацию CH_4 и органического вещества. Известно (Федоров и др., 2007), что наиболее высокие концентрации CH_4 фиксируются в зонах смешения речных и морских вод, где наблюдается активное осаждение тонких взвешенных частиц, происходит флокуляции и коагуляции взвешенных веществ. Отрицательная корреляция концентраций газов, которая наблюдается в верхних слоях осадка станции 6245 (рис. 5), говорит об анаэробном окислении CH_4 за счет сульфатов или за счет анаэробных метанотрофов (Федоров и др., 2007). В более глубоких слоях осадка наблюдается положительная корреляция, которая, возможно, является следствием процесса ацетогенного метаногенеза или метаногенеза с использованием CH_3SCH_3 .

Неравномерное распределение газов по глубине осадка станции 6245 свидетельствует о неравномерности микробиологической активности в различных слоях. Наибольший разброс значений концентраций по глубине осадка станции имеют непредельные углеводороды (C_2H_4 , C_4H_8). На данной станции не были обнаружены такие газы, как C_3H_6 и C_3H_8 , а C_2H_6 был обнаружен не на всех горизонтах (табл. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований распределения концентраций газов CH_4 и CO_2 по колонкам осадков Карского моря выявлено, что существует положительная корреляция между этими газами. Коэффициент корреляции варьирует от 0.58 до 0.97 и не зависит от характера вертикального распределения CH_4 и CO_2 в осадке. Предположительно, метаногенез, сопряженный с сульфатредукцией, и гидрогенотрофный метаногенез приводят к росту концентрации CH_4 на фоне высокой концентрации CO_2 . Ацетогенный метаногенез и метилотрофный метаногенез с участием CH_3SCH_3 имеют меньшее значение, так

как не приводят к образованию значительной концентрации CO_2 . Наличие в осадках CH_3SCH_3 является доказательством протекания метилотрофного метаногенеза.

В некоторых случаях в поверхностном слое (0–15 см) осадков наблюдалась повышенная в несколько раз концентрация CO_2 по сравнению с более глубокими горизонтами. Это объясняется аэробным окислением CH_4 метанотрофами или анаэробным окислением CH_4 в результате восстановления сульфатов. Основываясь на особенностях распределения концентрации газов CH_4 и CO_2 в морских осадках и содержании биогенных газов, можно предположить протекание микробиальных процессов, приводящих к образованию газов. При поступлении в осадок термогенных газов из разломов в осадочных породах происходит их смешение с биогенными газами, образованными в верхней части осадка. Это ухудшает корреляцию между концентрациями газов.

В верхних слоях осадка могут наблюдаться противоположные закономерности распределения концентраций газов CH_4 и CO_2 . Поэтому коэффициенты корреляции газов CH_4 и CO_2 для осадков моря Лаптевых имели отрицательные и положительные значения, что, вероятно, обусловлено более высокой микробной активностью в верхних горизонтах осадков и тем, что в верхних слоях осадка, захваченного короткими колонками, процессы газообразования идут иначе, по сравнению с глубокими слоями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Богоявленский В.И., Казанин А.Г., Кишанков А.В., Казанин Г.А. (2021) Дегазация Земли в Арктике: комплексный анализ факторов мощной эмиссии газа в море Лаптевых. *Арктика: экология и экономика*. 11(2), 178–194.
- Вержбицкий В.Е., Косенкова Н.Н., Ананьев В.В., Малышева С.В., Васильев В.Е., Мурзин Р.Р., Комиссаров Д.К., Рослов Ю.В. (2012) Геология и углеводородный потенциал Карского моря. *Oil & Gas J. Russia*. (1–2), 48–54.
- Галимов Э.М., Кодина Л.А. (1982) *Исследование органического вещества и газов в донных толщах дна Мирового океана*. М.: Наука, 228 с.
- 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) Biogeochemistry of the Russian Arctic. Kara sea: research results under the SIRRO project, 1995–2003. *Geochem. Int.* 44(11), 1053–1104.
- Каллистова А.Ю., Меркель А.Ю., Тарновецкий И.Ю., Пименов Н.В. (2017) Образование и окисление метана прокариотами. *Микробиология*. 86(6), 661–683.
- Леин А. Ю., Саввичев А.С., Русанов И.И., Павлова Г.А., Беляев Н.А., Крейн К., Пименов Н.В., Иванов М.В.

- (2007) Биогеохимические процессы в Чукотском море. *Литология и полезные ископаемые*. (3), 247–266.
- Леин А.Ю., Иванов М.В. (2009) *Биогеохимический цикл метана в океане*. М.: Наука, 576 с.
- Леин А.Ю., Кравчишина М.Д., Политова Н.В., Саввичев А.С., Веслополова Е.Ф., Мицкевич И.Н., Ульянова Н.В., Шевченко В.П., Иванов М.В. (2012) Трансформация взвешенного органического вещества на границе вода–дно в морях Российской Арктики (по изотопным и радиоизотопным данным). *Литология и полезные ископаемые*. (2), 115–145.
- Панова Е.В., Рубан А.С., Дударев О.В., Тези Т., Бредер Л., Густафссон О., Гринько А.А., Шахова Н.Е., Гончаров И.В., Мазуров А.К., Семилетов И.П. (2017) Литологические особенности донных осадков и их влияние на распределение органического материала на территории Восточно-Сибирского шельфа. *Известия Томского политехнического ун-та. Инжиниринг георесурсов*. **328**(8), 94–105.
- Саввичев А.С., Захарова Е.Е., Веслополова Е.Ф., Русанов И.И., Леин А.Ю., Иванов М.В. (2010) Микробные процессы циклов углерода и серы в Карском море. *Океанология*. **50**(6), 942–957.
- Севастьянов В.С., Федулова В.Ю., Стенников А.В., Кузнецова О.В., Наймушин С.Г., Душенко Н.В., Кривенко А.П. (2021) Особенности распределения газов в верхнем слое осадков в системе континентальный шельф моря Лаптевых – Ледовитый океан. *Океанология*. **61**(4), 472–487.
- Федоров Ю.А., Тамбиева Н.С., Гарькуша Д.Н., Хорошевская В.О. (2007) *Метан в водных экосистемах*. Ростов на Дону: Ростиздат, 330 с.
- Флинт М.В., Арашкевич Е.Г., Артемьев В.А., Баранов Б.В., Беззубова Е.М., Белевич Т.А., Веденин А.А., Галкин С.В., Гончаренко И.В., Демидов А.Б., Дриц А.В., Дроздова А.Н., Казеннов А.Ю., Косолапов Д.Б., Кравчишина М.Д., Лобус Н.В., Маккавеев П.Н., Мирошников А.Ю., Мишин А.В., Осадчиев А.А., Полухин А.А., Поярков С.Г., Пронин А.А., Римский-Корсаков Н.А., Романова Н.Д., Саввичев А.С., Суханова И.Н., Чернецкий А.Д., Шатравин А.В., Шука С.А. (2018) Экосистемы морей Сибирской Арктики. Материалы экспедиционных исследований 2015 и 2017 гг. М.: АПР, 232 с.
- Baranov B., Galkin S., Vedenin A., Dozorova K., Gebruk A., Flint M. (2020) Methane seeps on the outer shelf of the Laptev Sea: characteristic, features, structural control, and benthic fauna *Geo-Marine Letters*. **40**, 541–557.
- Bodenbender J., Wassmann R., Papen H., Rennenberg H. (1999) Temporal and spatial variation of sulfur-gas-transfer between coastal marine sediments and the atmosphere. *Atmospheric Environment*. **33**, 3487–3502.
- Boetius A., Ravensschlag K., Schubert C.J., Rickert D., Widdel F., Gieseke A., Amann R., Jørgensen B.B., Witte U., Pfannkuche O. (2000) A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature*. **407**, 623–626.
- Coffin R.B., Smith J.P., Plummer R.E., Yoza B., Larsen R.K., Millholland L.C., Montgomery M.T. (2013) Spatial variation in shallow sediment methane sources and cycling on the Alaskan Beaufort Sea Shelf/Slope. *Marine and Petroleum Geology*. **45**, 186–197.
- Dai J.-X., Song Y., Dai C.-S., Wang D.-R. (1996) Geochemistry and accumulation of carbon dioxide gases in China. *AAPG Bulletin*. **80**(10), 1615–1626.
- Hoehler T.M., Alperin M.J., Albert D.B., Martens C.S. (1994) Field and laboratory studies of methane oxidation in an anoxic marine sediment: Evidence for a methanogen-sulfate reducer consortium. *Global Biogeochem Cycles*. **8**(4), 451–463.
- Keller M.D., Bellows W.K., Guillard R.R. (1989) Dimethyl sulfide production in marine phytoplankton In *Biogenic sulfur in the environment*. (Eds. Saltzman E.S., Cooper W.J.). Washington, D.C.: American Chemical Society, 167–182.
- Kim J.-H., Hachikubo A., Kida M., Minami H., Lee D.-H., Jin Y.K., Ryu J.-S., Lee Y.M., Hur J., Park M.-H., Kim Y.-G., Kang M.-H., Park S., Chen M., Kang S.-G., Kim S. (2020) Upwarding gas source and postgenetic processes in the shallow sediments from the ARAON Mounds, Chukchi Sea. *J. Natural gas Science and Engineering*. **76**, 103223.
- Knittel K., Boetius A. (2009) Anaerobic Oxidation of Methane: Progress with an Unknown Process. *Annual Review of Microbiology*. **63**, 311–334.
- Meister P., Reyes C. (2019) The Carbon-Isotope Record of the Sub-Seafloor Biosphere. *Geosciences*. **9**(12), 507, 1–25.
- Semenov P., Portnov A., Krylov A., Egorov A., Vanshtain B. (2020) Geochemical evidence for seabed fluid flow linked to the subsea permafrost outer border in the South Kara Sea. *Geochemistry*. **80**(3), 125509.
- Stein R., Fahl K., Futterer D., Galimov E.M., Stepanets O.V. (2003) *Siberian river run-off in the Kara Sea. Characterisation, quantification, variability and environmental significance*. Amsterdam: Elsevier, 2003. 488 p.
- Whelan T. (1974) Methane and carbon dioxide in coastal marsh sediments. In *Natural gases in marine sediments* (Ed. Kaplan I.R.), N.Y.: Plenum Press, 47–61.
- Zhuang G.-C., Lin Yu.-S., Bowles M.W., Heuer V.B., Lever M.A., Elvert M., Hinrichs K.-U. (2017) Distribution and isotopic composition of trimethylamine, dimethylsulfide and dimethylsulfoniopropionate in marine sediments. *Marine Chemistry*. **196**, 35–46.

УГЛЕВОДОРОДЫ В ВОДЕ И В ДОННЫХ ОСАДКАХ НОРВЕЖЕСКО-БАРЕНЦЕВОМОРСКОГО БАССЕЙНА

© 2023 г. И. А. Немировская^a, *, А. В. Храмцова^a

^aИнститут океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Нахимовский просп., д. 36, Москва, 117997 Россия

*e-mail: nemir44@mail.ru

Поступила в редакцию 02.03.2022 г.

После доработки 29.03.2022 г.

Принята к публикации 22.04.2022 г.

Результаты изучения углеводородов (УВ: алифатических – АУВ и полициклических ароматических углеводородов – ПАУ) в водах и донных отложениях (2019 и 2020 годы, 75 и 80 рейсы НИС “Академик Мстислав Келдыш”) в Норвежско-Баренцевом бассейне (хребет Мона, шельф архипелага Шпицберген, Стур-фьорд, Медвежинский желоб, центральная часть Баренцева моря, шельф Новой Земли, желоб Франца-Виктории) показали, что увеличение содержания УВ во взвеси поверхностных вод по сравнению с 2016–2017 гг. в среднем до 20–23 мкг/л обусловлен цветением фитопланктона у кромки льда. В донных отложениях распределение АУВ (3–186 мкг/г) и ПАУ (3–9934 нг/г) зависит не только от условий седиментации и гранулометрического состава осадков, но и от изменчивости окислительно-восстановительных условий в осадочной толще и молекулярной диффузии УВ из продуктивных горизонтов.

Ключевые слова: углеводороды (алифатические и полициклические ароматические), органическое вещество, донные осадки, флюидные потоки. Норвежское и Баренцево моря

DOI: 10.31857/S0016752523020073, EDN: CKZCHC

В условиях меняющегося климата в последние годы в экосистеме арктических морей и в частности Норвежско-Баренцевоморского бассейна под влиянием атлантических вод, произошли значительные изменения. С сокращением площади многолетних льдов, и освобождением шельфа от зимнего льда (Лапина и др., 2011) увеличилась первичная продукция (ПП) фитопланктона в среднем на 28% (Dalpadado et al., 2014; Arrigo, Dijkjen, 2015). Это вызвало рост концентраций органического вещества (ОВ) (Кодрян и др., 2017), а в их составе углеводородов (УВ) – соединений антропогенного и природного происхождения (Немировская, 2013).

С целью выявления геохимических особенностей в распределении и составе УВ в Норвежско-Баренцевоморском бассейне было проведено их изучение в водной взвеси и донных осадках летом 2019 и 2020 гг. в рейсах НИС “Академик Мстислав Келдыш”.

Ранее было установлено, что в структурных зонах этих морей в определенных геологических условиях, возможно, их нефтегазообразование (Григоренко, 2016; Глязнецова, Немировская, 2020; Романкевич, Ветров, 2021; Тиссо, Вельте, 1981). Кроме того получение новых данных о пространственном распределении и составе алифатиче-

ских (АУВ) и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) необходимо для определения вклада вертикальной миграции УВ в их общий углеводородный пул в море. Знание состава, распределения и генезиса УВ также необходимо для последующего геоэкологического контроля при разведочных и добычных работах (Немировская, 2013; Петрова, 2015; АМАР, 2007).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Воду для изучения УВ отбирали с поверхности ведром при приближении судна к станциям, а из толщи воды – батометрами (комплекс “Rosette”). Взвесь для анализа органических соединений (ОС): $C_{орг}$, липидов, УВ, хл *a*, выделяли на стекловолнистые фильтры GF/F (размер пор 0.7 мкм, фирмы Whatman), а для изучения взвеси – на предварительно отмытые соляной кислотой и взвешенные поликарбонатные ядерные фильтры (размер пор 0.45 мкм, полотно производства ОИЯИ, г. Дубна).

Верхний слой донных осадков отбирали дночерпателем “Океан-25”, российского производства, а ненарушенных кернов – мультикорером, Mini Muc K/MT 410, KUM, (Германия).

Все растворители имели квалификацию высокой чистоты (о. с. ч.). Хлористый метилен исполь-

зовали для экстракции липидов на ультразвуковой бане. Отдельные фракции АУВ разделяли гексаном с помощью колоночной хроматографии на силикагеле. Концентрации липидов и АУВ (до и после хроматографии соответственно) определяли методом ИК-спектроскопии на приборе IR Affinity 1, (“Shimadzu”, Япония) (Коршенко, 2020; Немировская, 2013). В качестве эталона использовали смесь изооктана, гексадекана и бензола (37.5, 37.5 и 25 об. % соответственно), стандарт ГСО 7248-96. Чувствительность метода составила 3 мкг/мл экстракта (Немировская, 2013).

Содержание и состав полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на жидкостном хроматографе LC-20 Prominence (Shimadzu, Япония), с флуоресцентным детектором RF 20A и программируемыми длинами волн поглощения и возбуждения. Колонка Envirosep PP при 40°C в термостате в условиях градиента ацетонитрила в воде от 50 до 90% по объему, расход элюента — 1 см³/мин. Расчеты выполнены с помощью программы LC Solution. В качестве стандарта использовали индивидуальные ПАУ и их смеси производства “Supelco”. В результате были определены индивидуальные полиарены, рекомендованные ЕРА (Monitoring, 2011): нафталин (НАФ), 1-метилнафталин (1-Ме-НАФ), 2-метилнафталин (2-МеНАФ), аценафтен (АЦНФ), флуорен (ФЛР), фенантрен (ФЕН), антрацен (АНТР), флуорантен (ФЛТ), пирен (ПР), бенз(а)антрацен (БаА), хризен (ХР), бенз(е)пирен (БеП), бенз(к)флуорантен (БкФ), бенз(б)флуорантен (БбФ), перилен (ПРЛ), бенз(а)пирен (БаП), дибенз(а,h)антрацен (ДБаА), бенз(g,h,i)перилен (БПЛ), индено(1,2,3-с,d)пирен (ИНП).

Для анализа алканов использовали хроматограф Кристалл-Люкс 4000-М (РФ), оснащенный пламенно-ионизационным детектором, с капиллярной колонкой 30 м × 0.22 мм фирмы “Supelco”, с фазой: 5% фенила и 95% поликсилана, при программировании температуры от 60 до 300°C со скоростью 8°/мин, газ-носитель — гелий (скорость прохождения газа 1.5 л/мин). Для калибровки прибора и определения времени выхода идентифицируемых алканов, использовали смесь калибровочных стандартов n -C₁₀–C₄₀ фирмы “Supelco”, а в качестве внутреннего стандарта — сквалан, фирмы “Sigma Aldrich”.

Органический углерод (C_{орг}) в образцах взвеси определяли методом сухого сжигания на приборе ТОС-L, “Shimadzu”, Япония. Чувствительность метода составила 6 мкг углерода в образце при точности 3–6%. Для перевода концентраций АУВ в C_{орг} использован коэффициент 0.86. (Немировская, 2013).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Поверхностные воды

В 2019 г. во взвеси поверхностных вод для всего массива данных содержание липидов изменялось в интервале 18–114, в среднем 51 мкг/л, а АУВ — 6–62, в среднем 23 мкг/л (табл. 1). Близкие результаты были получены и в 2020 г.: для липидов — 15–157, в среднем 64 мкг/л, и для УВ — 9–38, в среднем 20 мкг/л.

Распределение АУВ во взвеси и самого взвешенного вещества при одинаковых источниках обычно совпадают (Немировская, 2017). Действительно в общих чертах распределение УВ и взвеси было однотипным (рис. 1). Однако для всего массива данных в 2019 г. наблюдалась лишь слабая зависимость между концентрациями взвеси и УВ: ($r = 0.175$, $n = 53$). Лучшее соотношение между взвесью и хл $a - r = 0.50$, с наиболее высокими значениями в районе арх. Шпицберген, где $r = 0.75$. В южной части Баренцева моря зависимости между хл a и взвесью, хл a и УВ отсутствовали: $r(\text{Вз.} - \text{хл } a) = -0.14$; $r(\text{хл } a - \text{УВ}) = -0.22$, что, может указывать на разные их источники.

Концентрации АУВ, превышающие 50 мкг/л (ПДК для нефтяных УВ), или близкие к этой величине, установлены на судоходных путях в южной части Баренцева моря (рис. 1).

Донные осадки

Содержание АУВ в донных осадках изменялось в интервале 5–64 мкг/г (табл. 2).

Осадки разлома Ян-Майнен, благодаря их гидротермальной природе, на поверхности представлены агломератным илом с кусками темно-серого и голубоватого цвета. В поверхностном слое мягкого осадка были видны рыжие пятна ожелезнения, обломки пород, ракушки, галька. Концентрации АУВ колебались в интервале 5–51 мкг/г, с максимальной величиной в тонкодисперсном осадке ст. 6131 (рис. 2).

В Баренцевом море высокое содержание АУВ установлено на Восточном шельфе архипелага Шпицберген (51 мкг/г, ст. 6196), а максимальное — в южной части (64 мкг/г, ст. 6213) на Севере Канинской банки (рис. 2). В составе n -алканов поверхностного слоя донных осадков в большинстве районов незначительно преобладали легкие гомологи, так как отношение $L/H = \sum(C_{12}-C_{24})/\sum C_{25}-C_{37}$ в среднем составило 1.22, что может свидетельствовать об интенсивности автохтонных процессов.

Наиболее низкие значения этого отношения установлены на шельфе Скандинавии (ст. 6203, 0.22) и в северной части Печорского моря (ст. 6217, 0.28), а максимальное (ст. 6179, 2.06) — в восточной части широтного разреза в желобе

Таблица 1. Результаты анализа органических соединений и взвеси

Кол-во проб	Район	Липиды, мкг/л		АУВ, мкг/л		Взвесь, мг/л		Средняя АУВ, мкг/мг взвеси
		<u>интервал</u> средняя	σ	<u>интервал</u> средняя	σ	<u>интервал</u> средняя	σ	
75 рейс АМК, 2019 г.								
56	Весь район	<u>18–114</u> 51	24	<u>6–62</u> 23	15	<u>0.05–1.13</u> 0.35	0.24	72
8	Норвежское море	<u>18–114</u> 53	27	<u>6–35</u> 17	17	<u>0.05–0.56</u> 0.29	0.14	73
15	Зап. Шпицберген	<u>20–108</u> 51	28	<u>7–60</u> 24	17	<u>0.10–1.13</u> 0.45	0.37	44
8	Вост. Шпицберген	<u>21–43</u> 30	7	<u>6–19</u> 11	4	<u>0.20–0.38</u> 0.26	0.06	36
7	Разрез к Сканди- навии	<u>35–111</u> 54	7	<u>18–49</u> 29	12	<u>0.11–0.55</u> 0.31	0.18	126
13	Юг Баренцева моря	<u>32–75</u> 55	13	<u>11–62</u> 32	17	<u>0.1–0.35</u> 0.25	0.09	134
80 рейс АМК, 2020 г.								
20	Весь район	<u>15–157</u> 64	37	<u>9–38</u> 20	10	<u>0.10–15.90</u> 1.10	3.32	22
19*	Норвежское море	<u>27–157</u> 66	37	<u>9–38</u> 21	10	<u>0.10–1.47</u> 0.36	0.31	66
6		<u>15–58</u> 34	14	<u>17–37</u> 26	7	<u>0.21–15.9</u> 3.42	6.22	65
5*		<u>28–58</u> 40	11	<u>17–31</u> 24	5	<u>0.21–0.45</u> 0.31	0.10	102
14	Баренцево море	<u>28–156</u> 74	38	<u>14–58</u> 24	11	<u>0.10–1.47</u> 0.37	0.35	94

* Без аномальной концентрации взвеси 15.9 мг/л на ст.6840.

Квейтола. В районе хребта Мона (ст. 6131), в Лофотенской котловине (ст. 6142) и в районе хребта Книповича (ст. 6154) в низкомолекулярной области преобладали микробиальные четные алканы, а в высокомолекулярной – серия нечетных гомологов C_{25} – C_{31} (рис. 3). Низкие значения СРІ (1.40–2.06, в среднем 1.64) и близкие концентрации изо-соединений (отношение пристан/фитан – в среднем 1.01) могут указывать на незначительную трансформацию алканов.

Распределение ПАУ в поверхностных осадках носит мозаичный характер, и их суммарное содержание изменялось в интервале 32–9934 нг/г. Столь широкий концентрационный диапазон, видимо, обусловлен не только разными литолого-фациальными условиями осадконакопления, но и относительной изменчивости основных геохимических параметров в осадочной толще.

В 2020 г. для различных районов диапазон концентраций АУВ был больше, чем в 2019 г. –

3–186 мкг/г (табл. 2, рис. 4). Тем не менее, в районе хребта Мона установлено довольно низкое содержание как АУВ (в среднем 14 мкг/г), так и $C_{орг.}$ (в среднем 0.44%). Здесь осадки представлены песчано-алевритопелитовым илом почти черного цвета с небольшой примесью гравийного и галечного материала вулканического происхождения. На поверхности осадка отмечены Fe–Mn корки размером от 1 до 10 см.

Наиболее высокие концентрации АУВ в 2020 г. в поверхностном слое установлены в Стур-фьорде (в среднем 90 мкг/г, табл. 2), с максимальным содержанием на ст. 6842 – 186 мкг/г. Значительно ниже были концентрации АУВ на восточном шельфе Шпицбергена (в среднем 52 мкг/г).

Состав алканов на шельфе Шпицбергена указывал на значительную роль автохтонных процессов в поверхностном слое осадков (станции 6844, 6847, 6849). В меньшей степени эти процессы

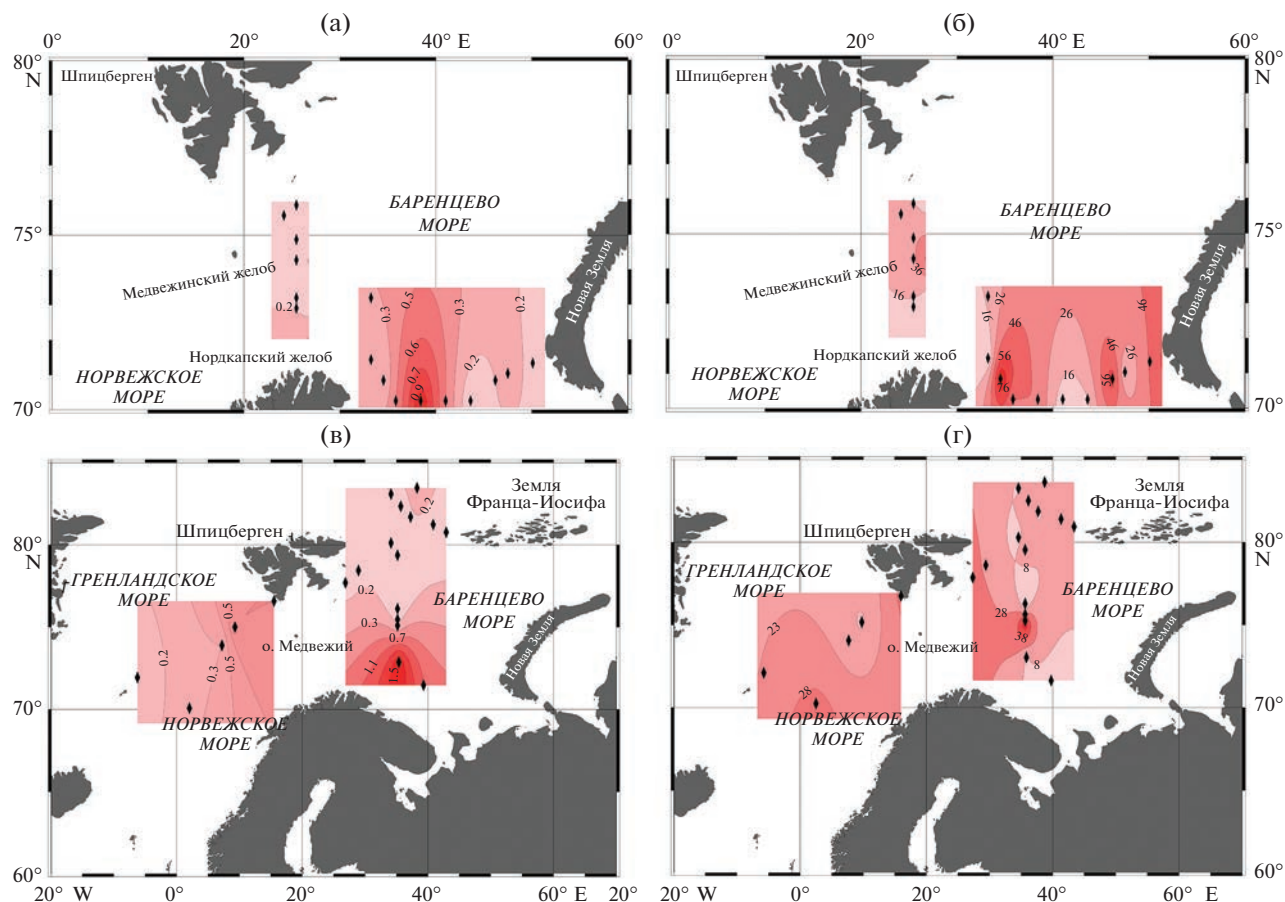


Рис. 1. Распределение взвеси (а, в, мг/л) и алифатических УВ (б, г, мкг/л) в районах работ в 2019 г. (75 рейсе НИС “Академик Мстислав Келдыш”, (а и б) и в 80 рейсе НИС “Академик Мстислав Келдыш”, (в, г).

происходят на севере Баренцева моря, на шельфе Земли Франца-Иосифа (рис. 5).

Благоприятная ледовая обстановка дала уникальную возможность провести исследования в пределах желоба Франц-Виктория от глубин 3700 м (ст. 6860) до шельфа с глубиной 593 м (ст. 6864) и 403 м (ст. 6866), т.е. в пределах акватории обычно покрытой льдом. Здесь содержание АУВ (в среднем 25 мкг/г) в поверхностном слое осадков оказалось наиболее низким (табл. 2).

Суммарное содержание ПАУ изменялось, как и в 2019 г., в широком диапазоне: 3–2436 нг/г (рис. 4). Величины ПАУ, установленные в районе хребта Мона, в среднем 50 нг/г были довольно низкими. В Стур-фьорде содержание ПАУ на ст. 6842 (985 нг/г) с максимальным содержанием АУВ были значительно выше, чем на ст. 6841 (47 нг/г). Однако в отличие от АУВ наиболее высокие концентрации ПАУ приурочены к шельфу арх. Шпицберген. В северной части Баренцева в осадках желоба Франц-Виктория их концентрации в поверхностном слое изменялись от 78 до 757 нг/г, с максимумом на ст. 6860 в наиболее глубоководном районе. Поэтому между этими углеводород-

ными классами отсутствует корреляция в распределении их концентраций в поверхностном слое: $r = 0.30$, $n = 21$ ($P = 0.95$).

В толще донных осадков концентрации, как $C_{орг}$, так и АУВ только на отдельных станциях уменьшались с глубиной захоронения. В большинстве районов происходило увеличение их содержания в отдельных горизонтах (рис. 6).

Примером такого распределения может служить осадочная толща Стур-фьорда на ст. 6841 (рис. 6а). Осадок на поверхности состоял из алевроито-пелитового ила оливково-коричневого цвета, который с глубиной захоронения становился более темным. При отборе осадка чувствовался запах сероводорода. В осадочной толще (>2 см), наблюдалось большое количество гидротроилитовых примазок и аутигенных карбонатных корок. Максимальная концентрация (218 мкг/г) установлена при изменении редокс-потенциала на гор. 6–7 см ($E_h = -80$), где содержание $C_{орг}$ резко уменьшалось, а АУВ наоборот увеличивалось, то есть образование АУВ происходило за счет разложения $C_{орг}$. При этом полностью отсутствова-

Таблица 2. Характеристика поверхностного слоя донных осадков Норвежского и Баренцева морей в разные годы исследования

Район	Станции	n	АУВ, мкг/г		C _{орг} , %		Влажность, %	
			интервал	среднее	интервал	среднее	интервал	среднее
Август—сентябрь 2016 г.								
Все районы	5405—5456	42	3—44	14	0.072—2.588	1.085	20.1—69.7	45.6
Штокманский полигон	5413—5421	7	9—27	15	0.667—2.568	1.812	23.7—69.7	53.0
Медвежинский желоб	5431—5441	10	6—44	17	0.253—1.707	0.791	27.0—58.5	40.6
Русская гавань	5422—5430	7	4—22	11	0.242—1.860	0.960	27.9—60.0	40.1
Шпицберген — ЗФИ	5447—5446	8	8—24	16	0.699—1.475	1.214	33.2—68.5	55.5
Июль—август, 2017 г.								
Все районы	5518—5581	48	3—57	12	0.032—2.377	1.023	17.0—72.1	49.5
Западная часть	5518—5532	16	15—37	10	0.302—1.695	0.647	30.4—60.7	49.6
Шпицберген — ЗФИ	5550—5564	14	4—37	13	0.720—2.377	1.525	37.6—72.0	54.3
Новая Земля	5565—5569	5	6—57	19	0.80—1.662	1.193	40.5—63.4	49.8
Центральная часть	5570—5581	13	4.4—17.2	10.8	0.032—1.937	0.926	17.0—63.4	49.1
Май—июнь 2019 г.								
Все районы	6131—6217	49	6—64	25	0.05—1.87	0.83	17.1—72.6	56.0
Хребет Мона	6131—6146	7	7—51	18	0.23—0.77	0.51	35.0—72.6	49.8
Лофотенская котловина	6139—6142	4	6—28	17	0.49—0.69	0.58	65.2—72.6	68.5
Хребет Книповича	6150—6157	7	14—37	27	0.52—1.32	0.96	60.1—71.2	66.1
Зап. шельф Шпицбергена	6152—6163	6	15—35	27	0.58—1.66	0.88	35.3—71.2	54.1
Желоб Квейтола	6164—6172	5	7—59	23	0.47—0.80	0.63	34.1—61.0	47.2
Меридиональный р-з по 27.5° с.ш.	6181—6196	6	28—53	40	1.31—1.87	1.70	50.0—76.2	64.3
Меридиональный р-з по 33° с.ш.	6197—6217	14	10—64	23	0.05—1.51	0.52	17.1—68.2	64.3
Июль—август 2020 г.								
Все районы	6821—6867	21	3—186	45	0.30—1.56	0.92	22.2—72.9	58.6
Хребет Мона	6821—6838	7	3—27	14	0.30—0.51	0.44	38.5—61.5	49.9
Стур-фьорд	6840—6843	4	36—186	90	0.69—1.36	1.12	22.2—66.2	46.3
Восточный шельф Шпицбергена	6844—6851	5	17—86	52	1.07—1.56	1.29	59.5—72.9	69.6
Шельф ЗФИ	6852—6867	5	17—30	25	0.68—0.87	0.83	67.6—69.6	68.6

ли связи в распределении C_{орг} и АУВ ($r = -0.16$), но наблюдалась зависимость в распределении АУВ и ПАУ ($r = 0.56$).

Состав алканов в толще осадка на ст. 6841 по содержанию и распределению гомологов резко отличался от ст. 6840 (рис. 7).

В составе алканов ст. 6841 доминировали низкомолекулярные гомологи, и отношение L/H с глубиной захоронения увеличивалось. Последнее свидетельствует об интенсивности автохтонных процессов в осадочной толще даже на горизонте 22–26 см. Величина CPI на ст. 6840 (в среднем 1.8, максимум 2.6) выше, чем на ст. 6841 (в среднем 1.4, максимум 1.8), что может указывать на мень-

шую трансформацию высокомолекулярных гомологов непосредственно в осадочной толще (табл. 3). С глубиной захоронения значения CPI обычно увеличиваются, так как в составе алканов при трансформации АУВ возрастает серия нечетных более устойчивых гомологов (Yamamoto, Polyak, 2009). Для сравнения в голоценовых шельфовых осадках Карского моря величины CPI_{22–33} изменялись в интервале 2.5–8.1, при средней 5.2 (Fernandes, Sicre, 2000).

На станциях в Стур-фьорде в составе ПАУ доминировали 2-х, 3-кольчатые арены: нафталин, 2-метил-нафталин (27–43% от суммы) и фенантрен (с 22 до 40%) (рис. 8).

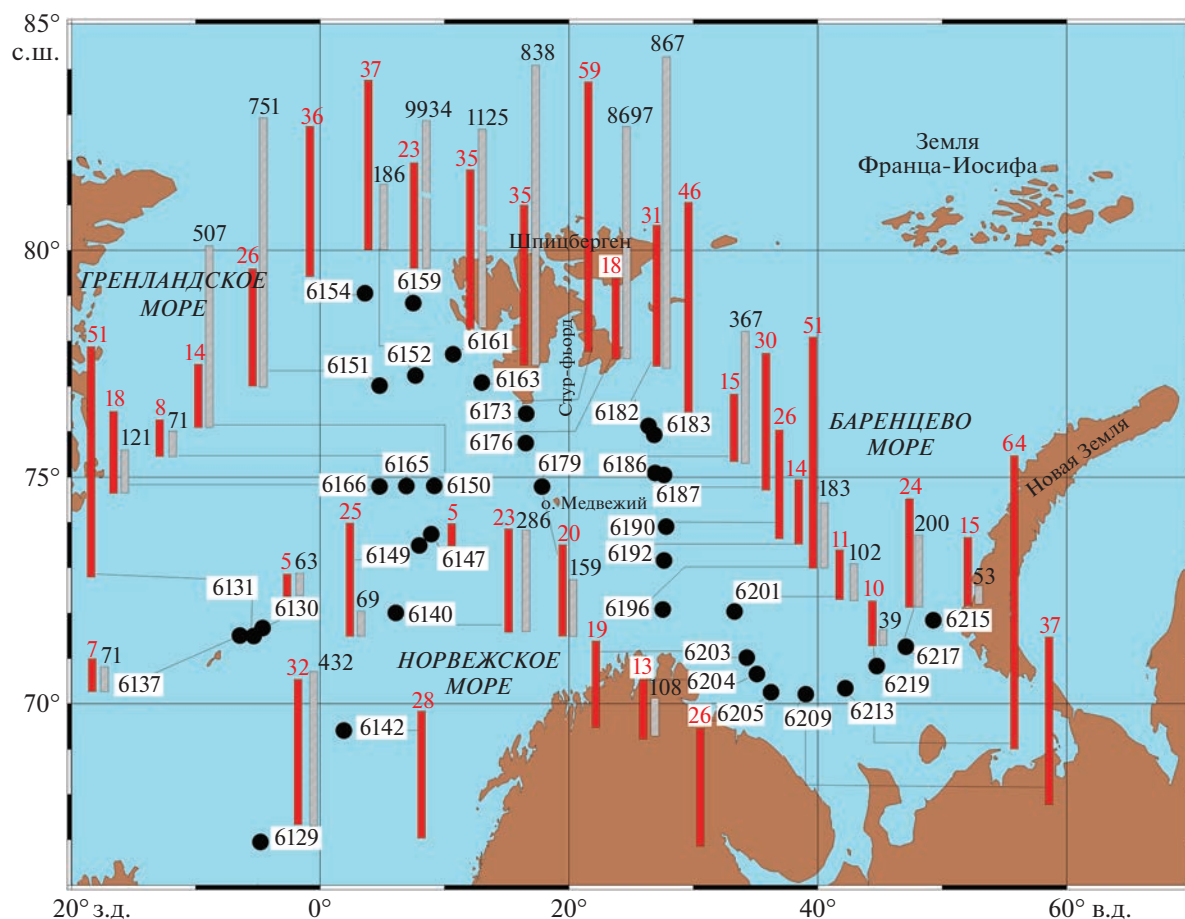


Рис. 2. Распределение в поверхностном слое донных отложений в 2019 г. АУВ (темные столбцы, концентрации над столбцами, мкг/г) и ПАУ (заштрихованные столбцы, нг/г). Черные кружки – номера станций.

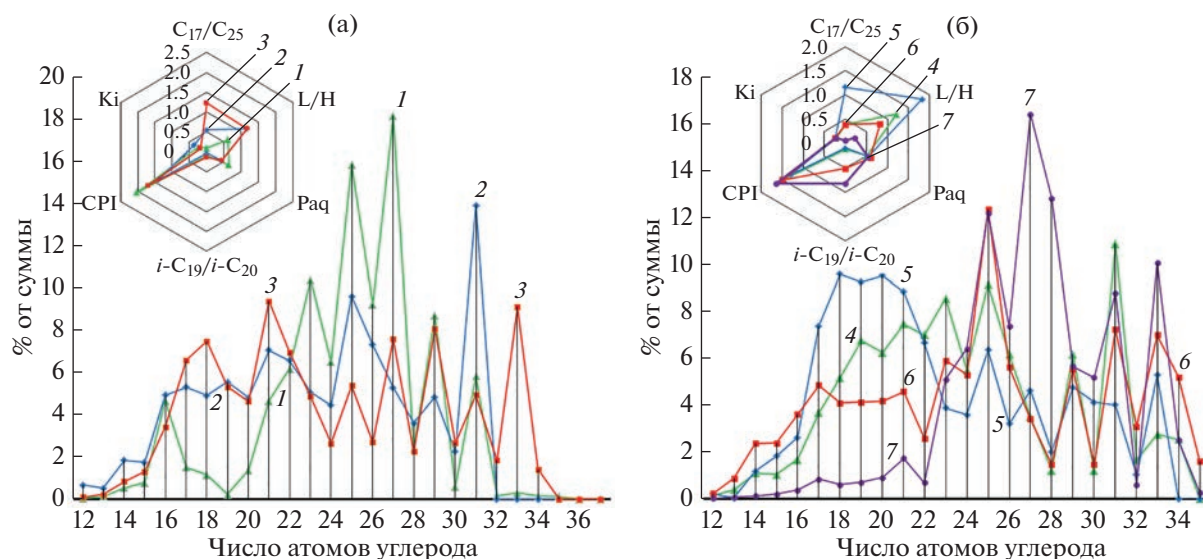


Рис. 3. Состав *n*-алканов в поверхностном слое донных отложений на отдельных станциях, отобранных в 75-м рейсе НИС «Академик Мстислав Келдыш» (2019 г.): 1 – ст. 6131, 2 – ст. 6142, 3 – ст. 6154, 4 – ст. 6190, 5 – ст. 6192, 6 – ст. 6213, 7 – ст. 6217. На вставке показано распределение основных маркеров: $L/H = \sum(C_{12}-C_{24})/\sum(C_{25}-C_{37})$; $Paq = (C_{23} + C_{25})/(C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31})$; $CPI = \sum(\text{нечет.})/\sum(\text{чет.})$; $Ki = (i-C_{19} + i-C_{20})/(C_{17} + C_{18})$.

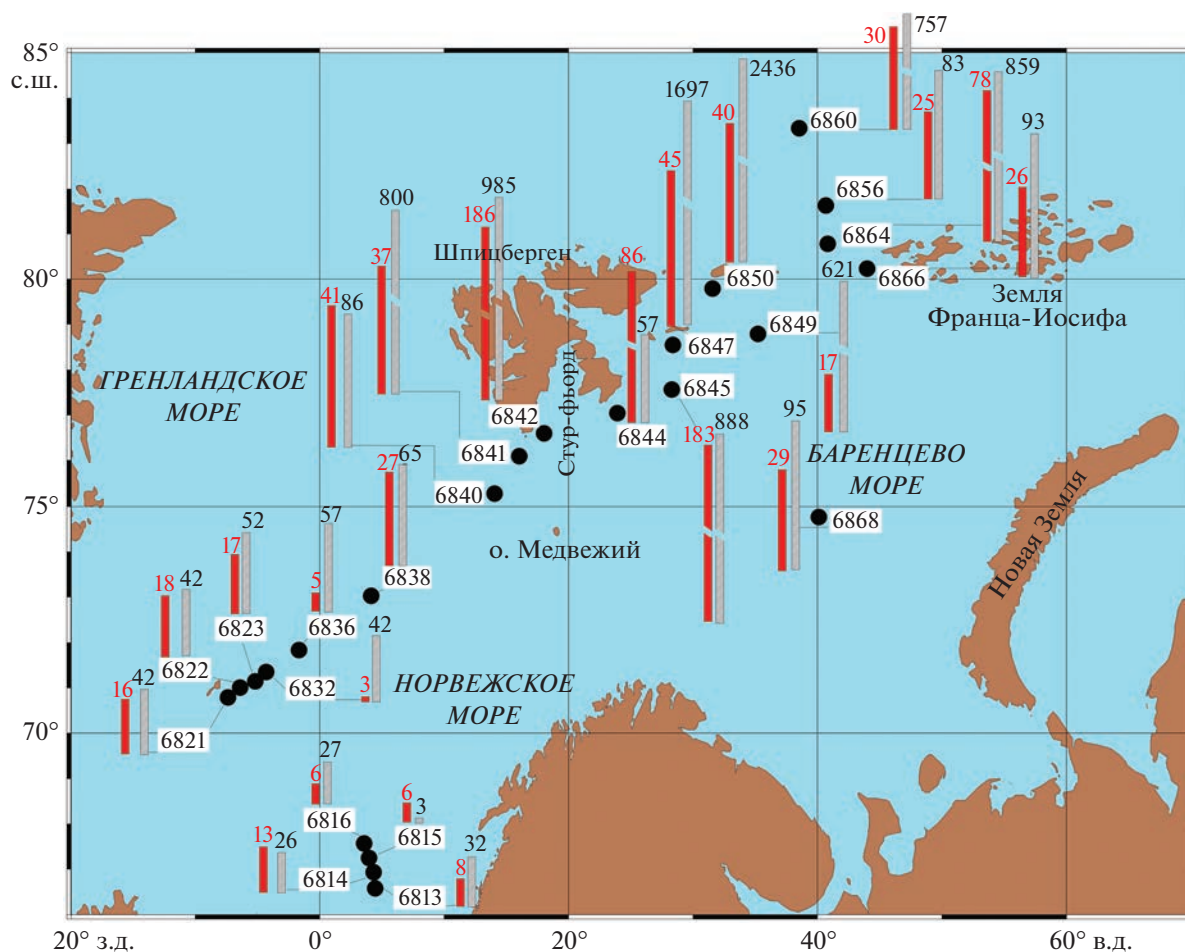


Рис. 4. Распределение в поверхностном слое донных отложений в 2020 г. АУВ (темные столбцы, мкг/г) и ПАУ (заштрихованные столбцы, нг/г). Черные кружки – номера станций.

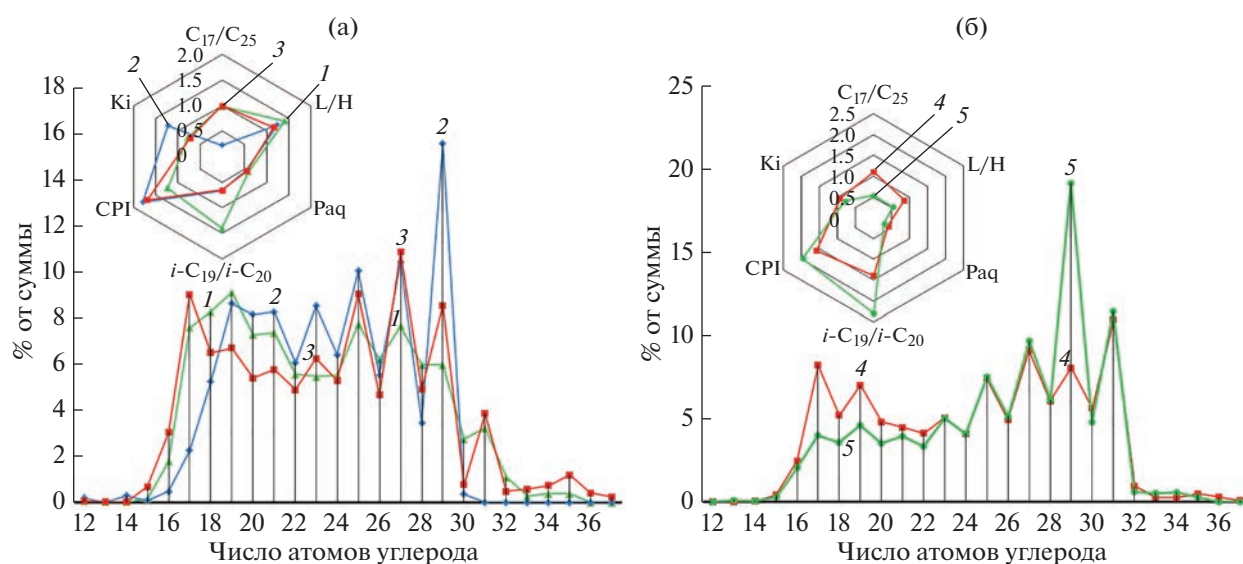


Рис. 5. Состав *n*-алканов в поверхностном слое донных отложений на отдельных станциях, отобранных в 80-м рейсе НИС “Академик Мстислав Келдыш” (а) – 1 – ст. 6844, 2 – ст. 6845, 3 – ст. 6847. (б) – 4 – ст. 6849, 5 – ст. 6860. Расположение станций приведено на рис. 4.

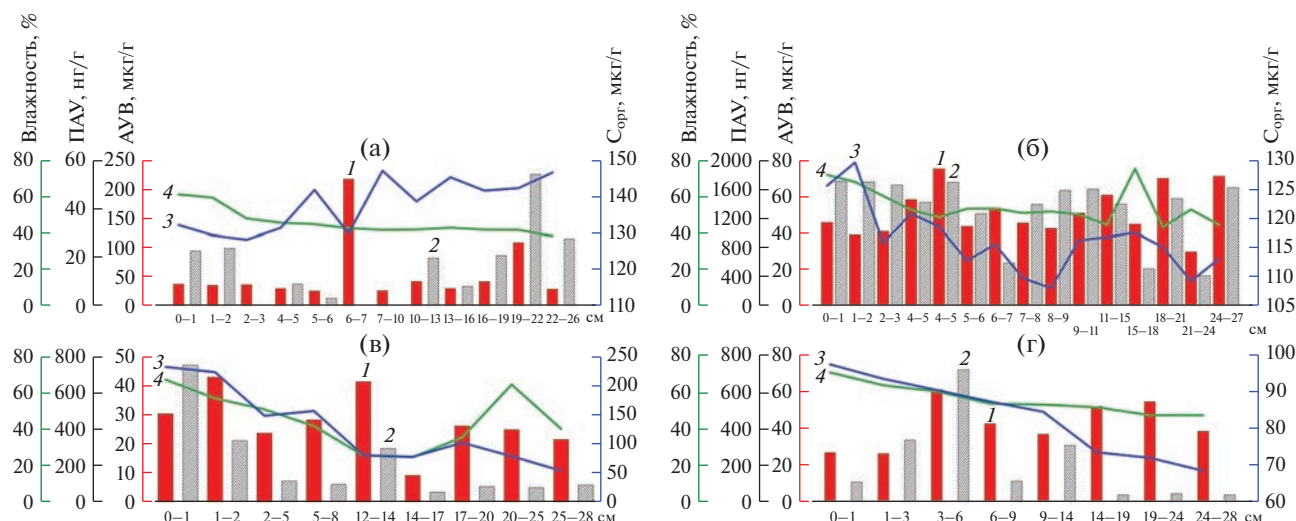


Рис. 6. Изменение концентраций АУВ (1), ПАУ (2), Сорг (3) и влажности (4) осадков с глубиной захоронения на ст. 6841 (а), ст. 6847 (б), 6860 (в) и 6866 (г). Расположение станций приведено на рис. 3 (80 рейс НИС “Академик Мстислав Келдыш”).

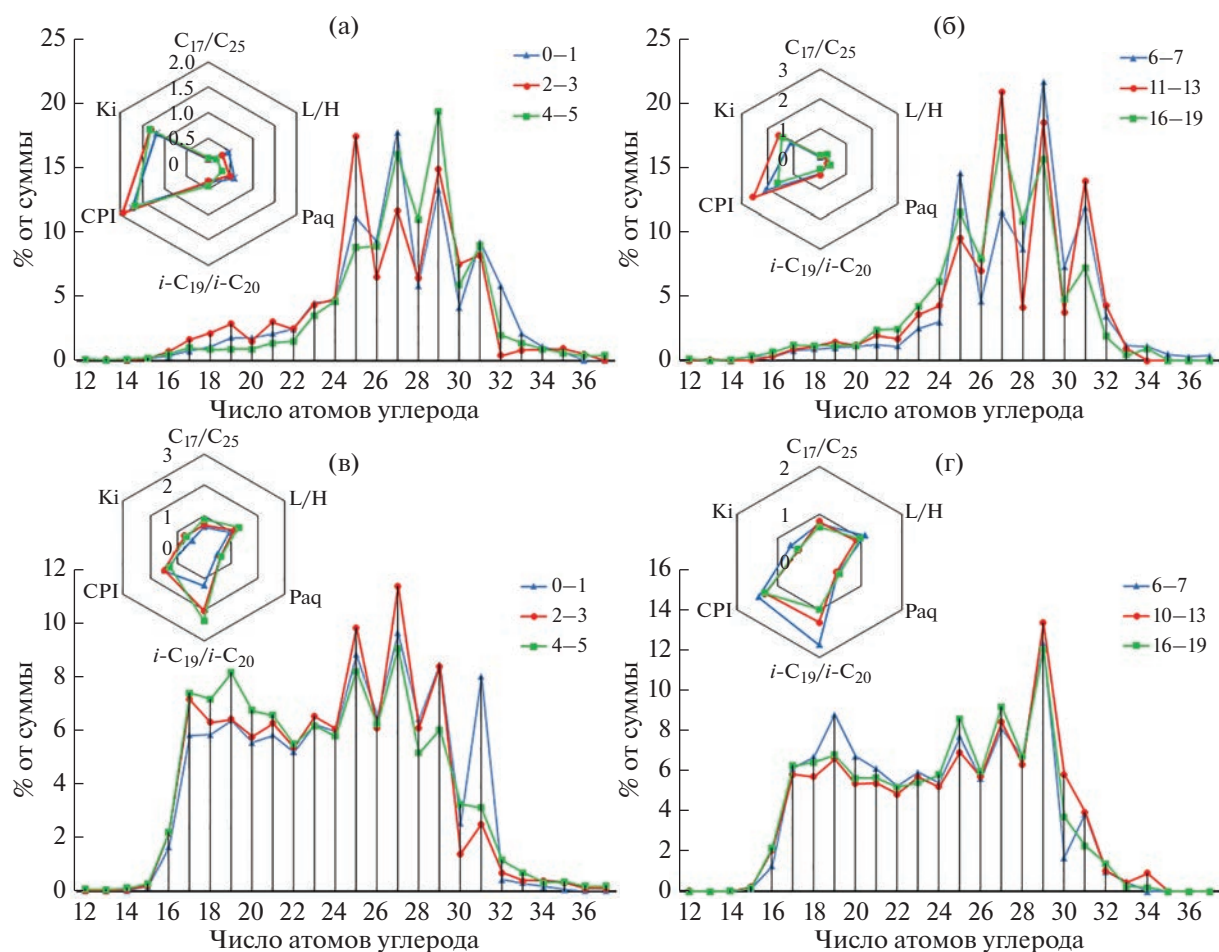


Рис. 7. Изменение состава алканов с глубиной захоронения на станциях 6840 (а, б) и 6841 (в, г). На вставках распределение основных маркеров в их составе.

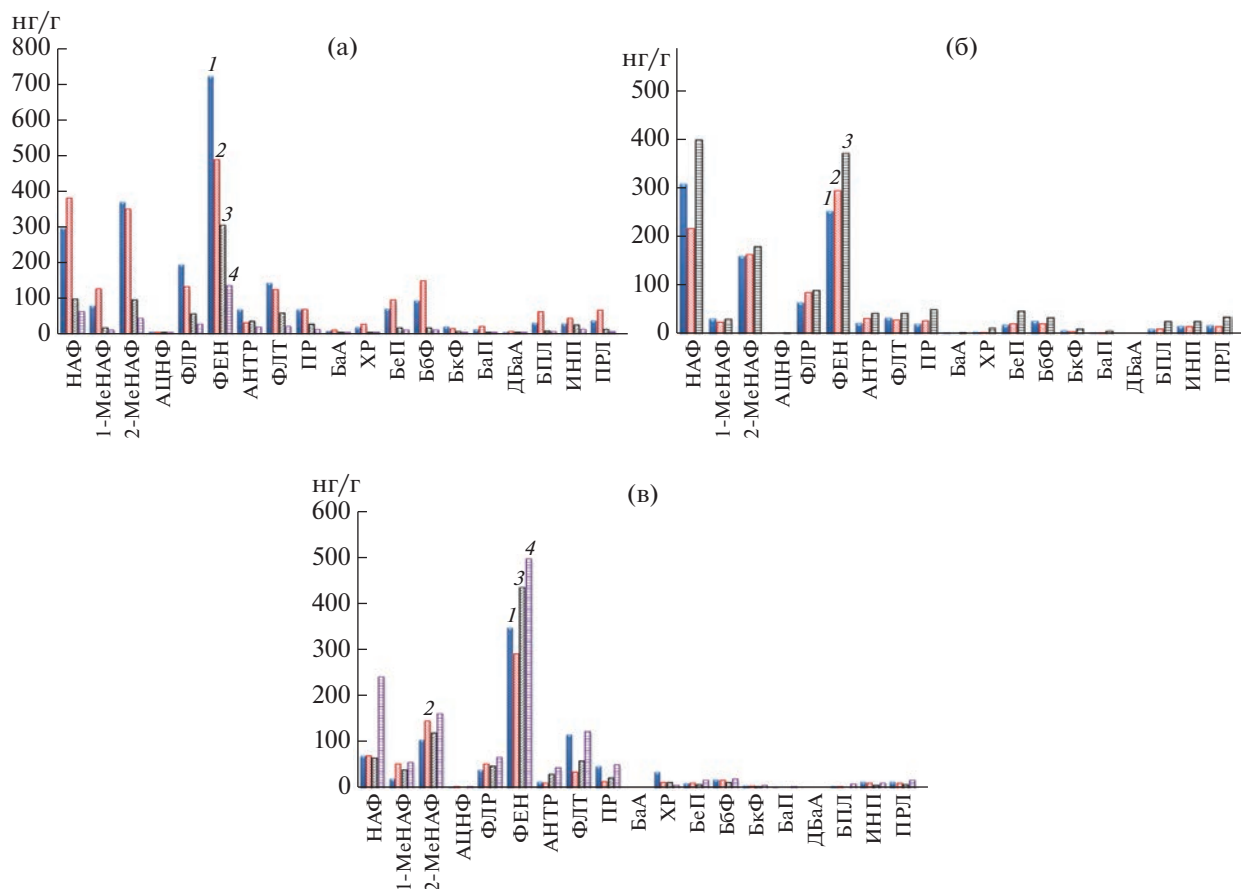


Рис. 8. Изменение состава ПАУ с глубиной захоронения (а) — на ст. 6841: 1 — 0–1, 2 — 3–4, 3 — 5–6, 4 — 7–8 см; (б) — ст. 6847: 1 — 1–2, 2 — 5–6, 3 — 24–27 см; (в) — ст. 6864: 1 — 0–1, 2 — 3–4, 3 — 13–16, 4 — 24–26 см (2020 г.).

Осадки восточного шельфа арх. Шпицберген, представлены сильно биотурбированными алевритопелитовыми илами темно-желтовато-коричневого цвета, окисленными до 8 см. В них также не происходило плавного уменьшения концентраций $C_{\text{орг}}$, АУВ и ПАУ. Повышенные концентрации нафталинов и фенантрена приурочены не к поверхностному горизонту, а к слою 19–22 см (рис. 8). В осадочной толще отсутствовала зависимость в распределении АУВ и $C_{\text{орг}}$ ($r = 0.07$). Если распределение $C_{\text{орг}}$ зависело от гранулометрического состава осадков — $r(C_{\text{орг}} - \text{Вл}) = 0.58$, то в противоположность этому между АУВ и Вл. не наблюдалась обратная зависимость — $r = -0.57$.

В желобе Франц-Виктория в наиболее глубоководной части на ст. 6860 (глубина 3703 м) в керне осадка (рис. 6в) происходило резкое уменьшение содержания АУВ (в 4.5 раза) и ПАУ (в 5.4 раза) на горизонте 14–17 см, а концентрация $C_{\text{орг}}$ возросла практически в 2 раза (с 1.142 до 2.107%). При этом изменялся состав осадка, и в слое 13 см появлялись линзы плотного песчанистого материала, а с 19 см — наблюдалась биотурбация. На шельфе в этом районе (станции 6864 и 6866 с глу-

биной 594–403 м) в толще осадка на фоне уменьшения содержания $C_{\text{орг}}$ происходило неравномерное снижение концентраций АУВ. На горизонте 3–6 см содержание АУВ возрастало более, чем в 2 раза (до 60 мкг/г) и ПАУ (до 638 нг/г). Аналогичное распределение органических соединений наблюдалось в толще осадка на ст. 6864, где при переходе от окисленного к восстановленному слою количество нафталинов увеличивалось с 29 до 36%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рост концентраций АУВ в 2019–2020 гг. в поверхностных водах может быть обусловлен исследованиями в разные сезоны, так как пробы отбирали в июне, сразу после ледостава. При таянии льдов происходит не только освобождение принесенного ими материала, но и в краевых зонах льдов создаются благоприятные условия для развития ПП. В результате величины ПП в этих районах сопоставимы с зонами апвеллингов (Мельников, Семенова, 2013). В июне 2019 г. на ст. 6180 у кромки плавучих льдов количество взвеси воз-

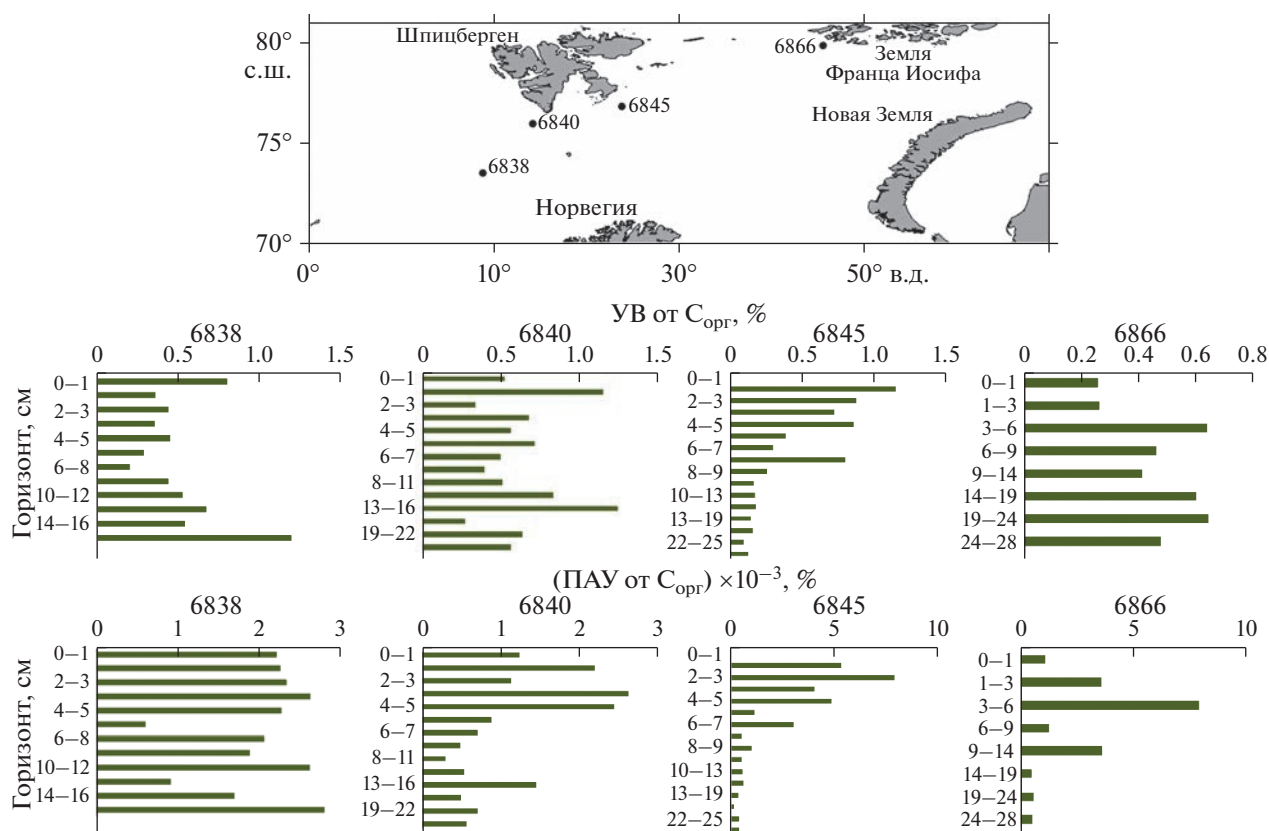


Рис. 9. Изменение содержания АУВ и ПАУ в составе C_{org} (%) с глубиной захоронения на отдельных станциях (2020 г.). 6838, 6840 и т.д. — номера станций.

росло до 0.92 мг/л, концентрации хл a — до 2.163 мкг/л, на соседних станциях еще больше — до 3.372 и 4.690 мкг/л соответственно. При этом концентрация АУВ составила 28 мкг/л, что было значительно выше их концентраций в 2016 и 2017 гг. (≤ 8 мкг/л, Немировская, 2020). Кроме того в южных районах, возможно, УВ могут поступать с нефтяным загрязнением, так как, согласно данным из космоса, в этой акватории Баренцева моря сосредоточено максимальное количество нефтяных пленок (Кучейко и др., 2020). Тем не менее, максимальное содержание (58 мкг/л, 170 мкг/мг взвеси) на ст. 6870 обусловлено коколитифоридным цветением, а не нефтяным загрязнением. При этом в растворенной форме концентрация УВ была значительно ниже — всего 24 мкг/л.

Полученные данные в 2019–2020 гг. показали, что антропогенное поступление УВ в донные осадки ограничено прибрежными районами, где увеличивается их содержание в составе C_{org} . В частности, в 2019 г. при концентрации АУВ 64 мкг/г, а ПАУ 600 нг/г (рис. 2) в песчаных осадках Канинской банки (Вл. 17.4%), их доля достигала аномально высокого значения в составе C_{org} — для АУВ — 11.7%, для ПАУ — 0.13%. Обычно в донных осадках содержание АУВ в составе C_{org} бы-

ли меньше 0.5%, а ПАУ $< 0.002\%$ (рис. 9). Считается, что фоновая концентрация АУВ в грубодисперсных осадках составляет 10 мкг/г, а в тонкодисперсных — 50 мкг/г (Немировская, 2013; Tolosa et al., 2004). Только в акваториях с антропогенными нефтяными поступлениями, грязевым вулканизмом, эндогенной миграцией концентрации АУВ повышались и превышали 1% в составе C_{org} (Немировская, 2013). Поэтому рост величины АУВ относительно фоновой концентрации как в пересчете на сухой осадок, так и в составе C_{org} , скорее всего, обусловлены антропогенными источниками.

Согласно данным, полученным в 2020 г. в прибрежных песчаных осадках (влажность 11–14%) в районе Мурманска при содержании АУВ 54–73 мкг/г, их доля в составе C_{org} колебалась в диапазоне 3.4–3.6%. Однако состав алканов не соответствовал плавному нефтяному распределению гомологов (Немировская, 2013; Yunker et al., 2015), так как в низкомолекулярной области доминировали нечетные гомологи $n-C_{15}-C_{19}$, а в высокомолекулярной — C_{25} , C_{27} . Обусловлено это быстрой трансформацией низкомолекулярных нефтяных алканов и влиянием терригенного органического вещества (Hou et al., 2021). Даже после разлива дизельного топлива в Норильске в

мае 2020 г., через 2 месяца после аварии, несмотря на довольно низкие арктические температуры, в поверхностном слое донных осадков состав алканов не соответствовал составу разлившегося нефтепродукта (Глянцева, Немировская, 2021).

Концентрация ПАУ в осадках мурманского шельфа также была высокой — 11900–13600 нг/г, но их содержание в составе $C_{орг}$ составили 0.8–0.9%, а в морских осадках — в основном меньше 0.002%. Для ПАУ установить фоновые концентрации сложнее, так как их величины зависят от количества определяемых индивидуальных полиаренов. В поверхностном слое осадков Баренцева моря ($\Sigma 22$ ПАУ) их содержание изменялось от 82 до 3076 нг/г с наиболее высокими величинами на шельфе Шпицбергена (Eide et al., 2011). В поверхностном слое осадков юго-западной части Баренцева моря содержание ПАУ изменялись от 10 до 1799 нг/г, и в осадках норвежских фьордов имели преимущественно пирогенное происхождение (Boitsov et al., 2009; Boitsov et al., 2013).

Известно, что пористость и влажность осадка характеризует его гранулометрический состав (Гавшин, 1988). Осадки с высоким значением влажности (до 90% и более) образованы, как правило, тонкодисперсной взвесью биогенного происхождения (например, фрагментами отмирающих планктонных организмов). Наоборот, низкие значения влажности (менее 40%) характерны для крупнодисперсных донных осадков, сформированных литогенным материалом, поступающим в водоемы в результате эрозии береговой зоны и со склоновым стоком воды.

Согласно нашим данным 2020 г. в поверхностном слое донных осадков концентрация $\Sigma 19$ ПАУ изменялась от 2 до 2436 нг/г, что укладывается в интервал их величин, определенных в осадках Баренцева моря ранее, с наиболее высоким содержанием на шельфе Шпицбергена (рис. 4). Следовательно, специфика этой аномалии имеет устойчивый характер (Boitsov et al., 2009a, 2013; Dahle et al., 2006, 2009; Boitsov et al., 2009, 2013; Eide et al., 2011; Jiao et al., 2009; Zaborska et al., 2011 и др.). В качестве источника полиаренов предполагают эрозию углистых отложений западной части арх. Шпицберген. Высокие концентрации пирогенных ПАУ здесь обусловлены их естественным образованием в толще осадков в низкотемпературных процессах, так как в их составе преобладали низкомолекулярные соединения: нафталины и фенантрен (рис. 7). При этом статистически значимые различия в концентрациях и в составе ПАУ в осадках, отобранных в 1991–1998 и 2001–2005 гг. (Dahle et al., 2006), а также в сравнении с нашими данными отсутствовали. Нафталины, наименее устойчивые соединения, которые должны разлагаться в процессе седиментации (Tolosa et al., 2004). Поэтому довольно высокое их содержание

может быть обусловлено образованием непосредственно в толще осадков. При этом на ст. 6841 в нижнем горизонте керна содержание ПАУ было выше, чем в поверхностном (2633 и 2164 нг/г, соответственно).

Ян-Майенский гидротермальный район располагается на самом южном сегменте хребта Мона и состоит из трех активных и одного неактивного полей (Pedersen et al., 2010a, b). К активным гидротермальным полям относятся “Стенка троллей” (Troll Wall), “Сориа Мориа” (Soria Moria), обнаруженные в 2005 г. и “Перле и Брюс” (Perle, Bruce), найденное в 2013 г., к неактивным — “Сад Каллионелл” (Callionella Garden).

В донных осадках хребтов Мона и Книповича характерные структуры — осевые вулканические поднятия (ОВП), которые приурочены к рифтовой долине (Кохан и др., 2012; Черкашев и др., 2001; Geli et al., 1994; Reimers, 2017). В пределах ОВП находятся рифовые вулканические постройки с гидротермальной активностью, а выделение газа (флюида) создает над этими полями гидроакустические аномалии (Pedersen et al., 2010 a, b; Pedersen, Bjerkgaard, 2016). В этом районе из-за грубодисперсного состава осадков, в поверхностном слое нами установлены довольно низкие концентрации АУВ, $C_{орг}$ и ПАУ (рис. 2, 4, табл. 2). При этом средние концентрации АУВ в разные годы исследования в районе хребта Мона были близкими: 10–18 мкг/г, с довольно низким содержанием в составе $C_{орг}$ — 0.13–0.28%. Эти результаты совпадают с исследованием гидротермального плюма поля Тролльвеген, расположенного к востоку от осевой зоны хребта Мона вблизи Ян-Майенской горячей точки (Кравчишина и др., 2019). Плюм этого района характеризовался умеренной концентрацией метана и низкой концентрацией взвеси вблизи дна, а осадки — довольно низким содержанием $C_{орг}$ — 0.35% (Немировская, 2020). Тем не менее, при максимальном содержании на ст. 6131 (51 мкг/г, рис. 2), доля АУВ в составе $C_{орг}$ повышалась до 1.9%, а в составе алканов в низкомолекулярной области выделяется пик $n-C_{16}$ (рис. 3а) указывающий на микробиальную природу АУВ. В песчано-алеврито-пелитовых илах на ст. 6838, расположенной в районе древних вулканических построек, рост концентраций АУВ приурочен к нижнему горизонту колонки (16–18 см) до величины 36 мкг/г, 1.2% в составе $C_{орг}$ (рис. 8). На этой станции был поднят базальт валунной размерности, предположительно отобранный с борта вулканической постройки.

В Баренцевом море природа голоценовых осадков в основном терригенно-морская с заметным влиянием аллювиальных фаций в прибрежной части шельфа и ледово-морских на севере акватории (Тарасов, Алексеев, 1987). Большинство изученных нами отложений представлено терри-

генными бескарбонатными алевритовыми и алеврито-пелитовыми илами с примесью грубообломочного материала. Ранний диагенез протекает в условиях термодинамической неравновесности, а биотурбация усложняет эти процессы (Andreassen et al., 2017).

На склоне желоба Стур-фьорд на глубине 392 м (ст. 6842, рис. 4) при максимальном содержании АУВ (186 мкг/г) их доля в составе $C_{орг}$ также оказалась повышенной — 1.18%. В этом районе на ст. 6841, согласно гидрофизическим данным, был установлен наиболее значительный флюидный поток. Газовый факел поднимался над дном на высоту более 100 м (Клювтин и др., 2021). Содержание АУВ в поверхностном слое составило всего 37 мкг/г (0.24% от $C_{орг}$). Однако состав алканов в осадках ст. 6841 резко отличался от их состава на ст. 6840, прежде всего, по содержанию легких гомологов (рис. 5). В северной части Медвежинского желоба, где имеются кратеры, образовавшиеся в результате разложения газогидратов (Andreassen et al., 2017) также было установлено повышенное содержание АУВ — до 44 мкг/г, с увеличенной долей низкомолекулярных гомологов (отношение L/H изменялось в интервале 0.84–1.42) (Немировская, 2020). В толще осадка при переходе от окисленного к восстановленному слою состав алканов становился более “автохтонным”, чем в поверхностном горизонте.

Аномальное распределение и состав УВ был установлен в осадках возвышенности Персея в 2017 г. (на глубинах 107–200 м) (Глязнецова, Немировская, 2020; Немировская, 2020). Здесь в осадочной толще при переходе от слоя 0–5 к слою 5–10 см концентрация АУВ возросла в 53 раза, а в составе $C_{орг}$ — в 66 раз (от 0.03 до 2.0%). Максимальные величины АУВ на этой станции в пересчете на сухой осадок (272 мкг/г) и в составе $C_{орг}$ (2.2%) были приурочены к горизонту 15–20 см. Такие изменения в толще осадков могут происходить при трансформации высачивающихся нефтяных УВ (Ehrhardt, 1992), так как осадки этого района отличаются высоким нефтегазогенерационным потенциалом (Кравчишина и др., 2019).

Флюидные потоки и их трансформация в поверхностном слое донных осадков рассматривались в качестве основного источника УВ при исследовании донных осадков в районе Штокмановской площади (Немировская, 2013; Петрова и др., 2015). Состав алканов осадков в этом районе имел смешанный генезис: в низкомолекулярной области доминировали автохтонные гомологи ($n-C_{16}-C_{17}$), а в высокомолекулярной — нефтяные; в составе полициклических ароматических углеводородов — легкие полиарены. Предполагалось, что довольно низкие концентрации АУВ в пересчете на сухую массу (в поверхностном слое 4.4–18.6 мкг/г, а на горизонте 10–20 см — 7.8–84.6 мкг/г) и в составе

$C_{орг}$ (в среднем $\leq 1\%$) в этом районе обусловлены снижением интенсивности флюидных потоков в последние годы. Необходимо учитывать, что углеводородные залежи Штокманского месторождения перекрыты непроницаемой толщей преимущественно глинистых пород (Леин и др., 2012).

Таким образом, в Норвежско-Баренцевоморского бассейне на фоне латеральной изменчивости молекулярных маркеров донных осадков выделяются углеводородные аномалии, характеризующиеся различным генезисом. В юго-западной части Баренцева моря аномалии связаны с антропогенной составляющей, обусловленной влиянием атлантических вод, берегового стока, береговой абразии, аэрозольного потока и ростом судоходства. Поэтому в осадках юго-западной части Баренцева моря в составе ПАУ были обнаружены соединения, указывающие на выбросы в атмосферу от алюминиевых заводов при сжигании угля и древесины (Zaborska et al., 2011).

Аномалии в распределении УВ в донных осадках на шельфе арх. Шпицберген, Медвежинского желоба и Стур-фиорда предполагают их природное образование в осадочной толще, что определяет специфику их поведения. В качестве источника УВ здесь можно рассматривать их поступление из нижележащих горизонтов, так как они в большинстве проб возрастают в составе $C_{орг}$ (рис. 9). Учитывая высокий нефтегазоносный потенциал Баренцева моря и особенности поверхности морского дна (воронки покмарков) делают данное предположение вполне обоснованным (Judd et al., 2007; Rise et al., 2017; Plassen, Knies, 2009). Существование периодов быстрого погружения, а также существование битуминозных пород является достоверным признаком возможного накопления значительного количества УВ.

Считается, что высокомолекулярные УВ могут двигаться во флюидных потоках как отдельная фаза по порам осадочных пород и оставлять геохимический след в поверхностных осадках благодаря аккумуляции, особенно в местах газовой разгрузки (Pau et al., 2014; England et al., 1987). Низкие величины CPI, свидетельствующие о слабой степени дегградации алканов, а также наличие низкомолекулярных ПАУ может служить подтверждением этого предположения. Если принять газовый флюид за газ-носитель, а осадочные породы и содержащееся в них ОВ за сорбент, легко представить, что извлекаться газовым потоком будут преимущественно низкомолекулярные УВ неразветвленного, компактного строения (АМАР, 2007).

ВЫВОДЫ

В поверхностных водах произошел рост концентраций алифатических УВ во взвеси с 2.8–8.3

(2016–2017 гг.) до 20–23 мкг/л (2019–2020 гг.), обусловленный прикромочным цветением. Климатические изменения, вызвавшие увеличение ПП в Баренцевом море, привели также к росту концентраций УВ.

Повышенное содержание АУВ в южной части Баренцева моря (до 58 мкг/л, 2020 г.) связано с коколитофоридным цветением, т.е., природные процессы могут приводить к формированию более высоких концентраций АУВ.

В прибрежных районах на судоходных путях органо-геохимический фон донных отложений формируется за счет процессов седиментации, что приводит к увеличению концентраций УВ в поверхностном слое и в составе $C_{\text{орг}}$ (на Канинской банке до 64 мкг/г для АУВ и 600 нг/г для ПАУ). Однако антропогенное поступление в донные отложения Баренцева моря имеет подчиненное значение по сравнению с их естественным поступлением во флюидных потоках.

В толще осадков отсутствие корреляции в распределении УВ с гранулометрическим типом осадков и содержанием $C_{\text{орг}}$, а также изменение молекулярных маркеров в их составе может свидетельствовать об эндогенном влиянии на большинстве исследованных участков (в частности, на шельфе архипелага Шпицберген в Стур-фьорде и Медвежинском желобе). При этом происходит обогащение осадочного разреза легкими алканами в составе АУВ и нафталинами в составе ПАУ.

Авторы благодарят А.С. Соломатину и В.А. Чернова за помощь в отборе проб и первичную обработку результатов в экспедиции, И.С. Халикова – за помощь в проведении анализов ПАУ.

Экспедиции проведены в рамках госзадания Минобрнауки России (тема № FMWE-2022-0003), геохимические исследования и обобщение материалов при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-17-00234-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Борисова Л.С. (2017). Геохимия, состав и структура протоасфальтенов в органическом веществе в современных осадках. *Геология и геофизика*. **58**, 294–298.

Гавшин В.М., Лапухов С.В., Сараев С.В. (1988). *Геохимия литогенеза в условиях сероводородного загрязнения (Черное море)*. Наука: Москва, Россия, 194 с.

Глязнецова Ю.С., Немировская И.А., Флинт М.В. (2021). Изучение последствий аварийного разлива дизельного топлива в Норильске. *ДАН*. **501**(1), 113–118.

Глязнецова, Ю.С., Немировская И.А. (2020). Особенности распределения битумоидов в донных осадках Баренцева моря. *Океанология*. **60**(6), 831–839

Григоренко Ю.Н. (2016). Зоны нефтенакопления как объект изучения и прогноза. *Нефтегазовая геология. Теория и практика*. **11**(4), 1–11.

Клювиткин А.А., Кравчишина М.Д., Немировская И.А. (2020). Исследование седиментосистем европейской

Арктики в 75-м рейсе научно-исследовательского судна “Академик Мстислав Келдыш”. *Океанология*. **60**(3), 485–487.

Клювиткин, А.А., Кравчишина М.Д., Боев А.Г. (2021). Потоки осадочного вещества на гидротермальных полях южной части хребта Мона. *ДАН*. **497**(1), 16–22.

Кодрян К.В., Торгунова Н.И., Агатова А.И. (2017) Растворенное и взвешенное органическое вещество в период изменчивости ледового покрова Баренцева моря. *Труды ВНИРО*. **169**, 191–203.

Кохан А.В., Дубинин Е.П., Грохольский А.Л. (2012). Геодинамические особенности структурообразования в спрединговых хребтах Арктики и Полярной Атлантики. *Вестник Камчатской региональной ассоциации “Учебно-научный центр”*. Серия: Науки о Земле. **19**(1), 59–77.

Кравчишина М.Д., Леин А.Ю., Боев А., Прокофьев В.Ю., Стародымова Д.П., Дара О.М., Новигатский А.Н., Лисицын А.П. (2019). Гидротермальные минеральные ассоциации на 71° с.ш. Срединно-Атлантического хребта (первые результаты) *Океанология*. **59**(6), 1039–1057.

Кучейко А.Ю., Иванов А.Ю., Евтушенко Н.В., Филимонова Н.А., Терлеева Н.В., Ивонин Д.В., Александрова А.Г. (2020). Пленочные загрязнения Баренцева моря по данным радиолокационного мониторинга 2017–2019 гг. *Экология и промышленность России*. **24**(7), 48–55.

Лапина Н.М., Торгунова Н.И., Агатова А.И. (2011). Органическое вещество во льдах Северного Ледовитого океана. *Вопросы промысловой океанологии*. **8**(2), 156–172.

Леин А.Ю., Немировская И.А., Иванов М.В. (2012) Изотопный состав органического и карбонатного углерода поверхностных горизонтов донных отложений в районе Штокмановского месторождения и на “поле покмарков” в Баренцевом море. *ДАН*. **446**(1), 67–70.

Немировская И.А. (2013) Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М.: Научн. мир, 432 с.

Немировская И.А. (2017) Осадочное вещество и органические соединения в аэрозолях и в поверхностных водах на трансатлантическом разрезе. *Геохимия*. (4), 344–357.

Nemirovskaya I.A. (2017) Sedimentary Matter and Organic Compounds in the Aerosols and Surface Waters along the Transatlantic Section. *Geochem. Int.* **55**(4), 367–379.

Немировская И.А. (2020) Углеводороды в водах и донных осадках Баренцева моря в период изменчивости ледового покрова. *Геохимия*. **65**(7), 822–824.

Nemirovskaya I.A. (2020) Hydrocarbons in the Water and Bottom Sediments of the Barents Sea during Ice Cover Variability *Geochem. Int.* **58**(7), 822–834.

Петрова В.И., Батова Г.И., Куршева А.В., Литвиненко И.В., Моргунова И.П. (2015) Углеводороды в донных осадках Штокмановской площади – распределение, генезис, временные тренды. *Нефтегазовая геология. Теория и практика*. **10**(3), 1–21.

Романкевич Е.А., Ветров А.А. (2021). Углерод в океане М.: ГЕОС, 352 с.

Ступакова А.В. (2011). Структура и нефтегазоносность Баренцево-Карского шельфа и прилегающих территорий. *Геология нефти и газа*. (6), 99–115.

Тарасов Г.А., Алексеев В.В. (1987). Литолого-геологические особенности среды обитания организмов. Палеогеография и палеоэкология Баренцева и Белого морей в четвертичный период. Апатиты: КНЦ РАН, 24–43.

- Тиссо Б., Вельте. Д. (1981). Образование и распространение нефти: Пер. с англ. М.: Мир, 501 с.
- Хаустов А.П., Редина М.М. (2017) Геохимические маркеры на основе соотношений концентраций ПАУ в нефти и нефтезагрязненных объектах. *Геохимия*. (1), 57-67
- Khaustov A.P., Redina M.M. (2017). Geochemical Markers Based on Concentration Ratios of PAH in Oils and Oil-Polluted Areas. *Geochem. Int.* **55**(1), 98-107.
- Черкашев Г.А., Тамаки К., Баранов Б.В., Герман К., Гусев Э.А., Егоров А.В., Жирнов Э.А., Журавль К., Куревин Д., Окино К., Сато Г., Сушевская Н.М. (2001). Рифтовая зона хребта Книповича: материалы экспедиции Книпович-2000. *Доклады Наук о Земле*. **378**, 420-423.
- АМАР (Arctic Monitoring and Assessment Programme) (2007). Ch. 4 *Sources, Inputs and Concentrations of Petroleum Hydrocarbons, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and other Contaminants Related to Oil and Gas Activities in the Arctic*. Oslo: АМАР, 87 p.
- Andreassen K., Hubbard A., Winsborrow M., Patton H., Vadakkupuliyambatta S., Faverola P. A., Gudlaugsson E., Serov P., Deryabin A., Mattingdal R., Mienert J., Bünz S. (2017). Massive blow-out craters formed by hydrate-controlled methane expulsion from the Arctic seafloor. *Science*. **356**, 948-953.
- Arrigo K.R., Dijken G.L. (2015). Continued increases in Arctic Ocean primary production. *Progr. Oceanog.* **136**, 60-70.
- Boitsov S., J., Klungsoyr J.H. (2007). Concentrations of petroleum hydrocarbons in sediments and seawater from the Barents and Norwegian Seas 2003–2005. *Fisken og Havet*. **3**, 52 p.
- Boitsov S., Petrova, V., Jensen, H.K., Kursheva, A., Litvinenko I., Klungsoyr, J. (2013). Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments from southern and northern areas of the Norwegian continental shelf. *Marine Environmental Research*. **87**, 73-84.
- Chand S., Thorsnes T., Rise L., Brunstad H., Stoddart D. (2016). *Geol. Society. London, Memoirs*, **46**, 295-296.
- Dalpadado P., Ingvaldsen R.B., Stige L.C., Bogstad B., Knutsen T., Ottersen G., Ellertsen B. (2012). Climate effects on Barents Sea ecosystem dynamics ICES. *J. Mar. Sci.* **69**(7), 1303-1316.
- Ehrhardt J.D. (1992). Negative-ion mass spectra of methylated diuretics. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **6**(5), 349-351.
- Eide M.S., Longva T., Hoffmann P., Endresen O., Stig B.D. (2011). Future cost scenarios for reduction of ship CO₂ emissions. *Maritime Policy & Management*. **38**(1), 11-37.
- England W.A., MacKenzie A.S., Mann D.M., Quigley T.M. (1987). The movement and entrapment of petroleum fluids in the subsurface, *J. Geol. Soc.* **144**, 327-347.
- Fernandes M.B., Sicre M.A. (2000). The importance of terrestrial organic carbon inputs on Kara Sea shelves as revealed by n-alkanes, OC and $\delta^{13}C$ values. *Organic Geochemistry*. **31**, 363-374.
- Geli L., Renard V., Rommevaux C. (1994). Ocean crust formation processes at very slow spreading centers: A model for the Mohns Ridge, near 72 N, based on magnetic, gravity, and seismic data. *JGR*. **99**, 2995-3013.
- Hou P., Eglinton T.I., Montlucon D.B., Haghipour N., Zhang H., Jin G., Zhao M. (2021). Degradation and Aging of Terrestrial Organic Carbon within Estuaries: Biogeochemical and Environmental Implications. *Environ. Sci. Technol.* **55**(15), 10852-10861.
- Jafarabadi A.R., Bakhtiari A.R., Aliabadian M., Toosi A.S. (2017). Spatial distribution and composition of aliphatic hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons and hopanes in superficial sediments of the coral reefs of the Persian Gulf, Iran. *Environ. Pollut.* **224**, 195-223.
- Jiao L., Zheng G.J., Minh T.B., Richardson B., Chen L., Zhang Y., Yeung L.W., Lam J.C., Yang X., Lam P.K. Persistent toxic substances in remote lake and coastal sediments from Svalbard, Norwegian Arctic: Levels, sources and fluxes. *Environ. Pollut.* **157**, 1342-1351.
- Judd A., Hovland M. (2007). Seabed Fluid Flow. The Impact on Geology, Biology, and the Marine Environment. Cambridge University Press, **442**.
- Monitoring of hazardous substances in the White Sea and Pechora Sea: harmonisation with OSPAR's Coordinated Environmental Monitoring Programme (CEMP)* Tromsø: Akvaplan-niva. 2011, 71 p.
- NAS (National Academy of Sciences) (2003) *Oil in the Sea III: Inputs, Fates, and Effects*. Washington, D.C.: NRC, 265 p.
- Nemirovskaya, I.A., Khramtsova, A.V. (2021). Features of the Hydrocarbon Distribution in the Bottom Sediments of the Norwegian and Barents Seas. *Fluids*. **6**, 456.
- Pau M., Hammer Ø., Chand S. (2014). Constraints on the dynamics of pockmarks in the SW Barents Sea: Evidence from gravity coring and high-resolution, shallow seismic profiles. *Marine Geology*. **355**(1), 330-345.
- Pedersen R.B., Rapp H.T., Thorseth I.H., Lilley M.D., Barriga F.J., Baumberger T., Flesland K., Fonseca R., Früh-Green G.L., Jorgensen S.L. (2010a). Discovery of a black smoker vent field and vent fauna at the Arctic Mid-Ocean Ridge. *Nat. Commun.* **23**(11), 1-126.
- Pedersen R.B., Thorseth I.H., Nygaard T.E., Lilley M.D., Kelley D.S. (2010b). Hydrothermal activity at the Arctic Mid-Ocean Ridge. In *Diversity of Hydrothermal Systems on Slow Spreading Ocean Ridges*; Rona P., Devey C., Murton B., Eds.; Geophysical Monograph 188; American Geophysical Union: Washington, DC, USA, 67-89.
- Pedersen R.B., Bjerkgård T. (2016). Seafloor massive sulphides in Arctic waters. *Mineral Resources In The Arctic*. **1**, 209-216.
- Plassen L., Knies J. (2009). Fluid flow structures and processes; indications from the North Norwegian continental margin. *Norsk Geologisk Tidsskrift*. **89**, 57-64.
- Reimers H. (2017). The Morphology of the Mohn's Ridge. *Nor. Univ. Sci. Technol.* 1-114.
- Rise L., Bellec V.K., Chand S., Bøe R. (2015). Pockmarks in the southwestern Barents Sea and Finnmark fjords. *Norwegian J. Geology*. **94**, 263-282.
- Tolosa I., Mora S., Sheikholeslam, M.R. (2004). Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Coastal Caspian Sea Sediments. *Mar. Pollut. Bul.* **48**, 44-60.
- Yamamoto M., Polyak L. (2009). Changes in terrestrial organic matter input to the Mendeleev Ridge, western Arctic Ocean, during the Late Quaternary. *Glob. Planet. Chang.* **68**, 30-37.
- Yunker M.B., Macdonald R.W., Ross P.S., Sophia C., Johannessen B., Nei D. (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.
- Zaborska A., Carroll J., Pazdro K., Pempkowiak J. (2011). Spatio-temporal patterns of PAHs, PCBs and HCB in sediments of the western Barents Sea. *Oceanologia*. **53**, 1005-1026.

БИОГЕОХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ВОДАХ СУШИ: РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И ИЗМЕНЧИВОСТЬ ПРИ ПОТЕПЛЕНИИ КЛИМАТА

© 2023 г. Т. И. Моисеенко^а, М. И. Дину^{а, *}

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*e-mail: marinadinu999@gmail.com

Поступила в редакцию 06.06.2022 г.

После доработки 08.08.2022 г.

Принята к публикации 08.08.2022 г.

Рассмотрены особенности распространения и формирования органических веществ природных вод на Европейской территории России (ЕТР) и Западной Сибири (ЗС) в широтной географической зональности. Показано влияние условий водосборов и климата на содержания автохтонных и аллохтонных органических веществ, рассчитаны и проанализированы условные коэффициенты соотношения этих форм. Многомерными статистическими методами анализа установлено влияние температурного фактора на содержание автохтонных органических веществ вод южных территорий ЕТР и ЗС. Найдены закономерности распределения липидов, белков и углеводов автохтонных и аллохтонных органических веществ. Показан механизм биогеохимического преобразования связанных углеводов аллохтонных органических веществ в свободные автохтонные за счет микробного разложения, что характерно в большей степени для вод южных регионов ЗС. Рассмотрено влияние природно-климатических условий на особенности изменения количества органических веществ вод озер и их структурных характеристик (содержания ароматических и алифатических фрагментов).

Ключевые слова: органические вещества природных вод, аллохтонные органические вещества, автохтонные органические вещества, зональные особенности, температурный фактор

DOI: 10.31857/S0016752523020061, **EDN:** CLVOCI

ВВЕДЕНИЕ

Биогеохимический цикл углерода в водных системах суши является важным компонентом его глобального круговорота в биосфере. В водных системах природные органические вещества представляют собой стохастическую смесь веществ с различной молекулярной массой и функциональными характеристиками, которые претерпевают сложные достаточно специфические превращения в системе: водосбор–водный объект. По своему происхождению органические вещества природных вод подразделяют на две большие группы:

1). Автохтонные органические вещества, которые образуются внутри водоема вследствие продуктов биохимического распада остатков организмов, населяющих водоем (главным образом, планктон), а также прижизненных выделений метаболитов живыми организмами. Природные воды содержат органические вещества автохтонного происхождения в сравнительно невысоких концентрациях. Эта группа органических веществ включает липиды, белки, фенолы, азотсодержащие соединения, углеводы, которые харак-

теризуется невысокой молекулярной массой и не обладают окрашенным цветом. Средняя концентрация органического углерода в речных и озерных водах редко превышает 20 мг/л. Содержание азотных групп колеблется в пределах 20–340, 2–25 и 6–200 мкг азота на 1 л соответственно (Liu, 2020). В крупных озерных системах (Ладога, Онега, Байкал, Великих Американских озерах) преобладают автохтонные органические вещества, это олиготрофные озера с низкой продуктивностью (Ладожское озеро..., 2002).

2). Аллохтонные природные органические вещества поступают в водоемы вследствие вымывания из почв, торфяников и лесных подстилок водосбора атмосферными осадками. Значительную часть органического вещества природных вод составляют гумусовые вещества: гуминовые кислоты и фульвокислоты. Особенно богаты гумусовыми веществами воды северных регионов, где концентрация их часто составляет единицы и десятки миллиграммов на 1 литр воды (Rantala et al., 2016; Crapart et al., 2021). Преобладание таких органических веществ характерно для малых озер гумидных территорий — это озера лесных и заболочен-

ных водосборов (Henricsen et al., 1988; Finstad et al., 2016).

В последние годы на количество и состав органических веществ в водах суши огромное влияние вносит антропогенный фактор в виде хозяйственно бытовых сточных вод, диффузных стоков с урбанизированных территорий или сельскохозяйственных угодий (Williams et al., 2016). Климатический фактор также оказывает существенное влияние на содержания органических веществ через активацию биогеохимических циклов и изменения гидрологических условий на водосборе и в водоеме, которые определяют формирование органических соединений.

При потеплении климата активизируются продукционные процессы, что приводит с одной стороны к дополнительному образованию внутриводоемных органических веществ (автохтонной природы). Но с другой стороны, в более теплом климате усиливается микробиологическая активность на водосборе, что приведет к интенсивному разложению детрита (опада и подстилки), и, как следствие, усилению притока аллохтонных органических веществ с водосборов в водные системы. В более теплом климате может происходить, с одной стороны, более активное разложение детрита, с другой — активизация потребления органических веществ в продукционных процессах.

Процессы образования и разрушения органических веществ в водоемах тесно связаны с круговоротом других элементов и веществ, а также преимущественными формами их нахождения за счет конкурентного комплексообразования с неорганическими и органическими веществами (Лозовик и др., 2007; Bade et al., 2017; Лозовик и др., 2015; Волкова, 2015; Ефремова и др., 2019).

Органические вещества природных вод характеризуются различной степенью дисперсности, могут находиться в состоянии истинных растворов, коллоидов и взвешенных грубых частиц (суспензий). Коллоидная форма миграции (высокомолекулярная) наиболее характерна для природных вод, богатых крупноразмерными гумусовыми веществами. Все органические гумусовые вещества (фульвокислоты и гуминовые кислоты) и их комплексы с ионами железа обуславливают цветность вод (Priscu et al., 2008). Рядом исследователей указывается также миграция органического вещества в виде взвесей, например, детрита, состоящего из мельчайших органических и неорганических остатков, образующихся при распаде погибших организмов (Hansell, 2002; Kim et al., 2006).

В России более 70% территории относится к гумидным регионам, где широко развиты озерные системы, в которых преобладают органические вещества аллохтонной природы, т.е. поступающие с водосбора. Однако более точные дан-

ные о содержаниях и тенденциях изменения органических веществ в литературе ограничены.

Целью данной работы было оценить распределение органических веществ различного генезиса в озерных системах в зависимости от природно-климатической зоны (от тундры к степным регионам); на основе литературных и экспериментальных данных выявить особенности изменения содержания аллохтонных и автохтонных органических веществ вод в зависимости от природно-климатических условий формирования вод; проанализировать особенности химического состава аллохтонных и автохтонных органических веществ в зависимости от температурных условий региона.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследований являлись природные воды малых озер, расположенные на Европейской территории России (ЕТР) и в Западной Сибири (ЗС) вдоль климатического градиента: от тундры до степных зон. В исследования включались озера, не подверженные каким-либо прямым источником загрязнения, площадь водного зеркала которых не более 20 км². Для минимизирования влияния межгодовых и сезонных вариаций отбор проб проводился в сжатый временной интервал позднего осеннего охлаждения, когда вегетационные процессы незначительны, устанавливается гомотермия и отсутствует стратификация. Соблюдение методологии анализа рекомендовано в проектах “Survey lakes” (NIVA, ICP-Water). Аналитическая программа включала определения: pH, электропроводность, содержание органического вещества SO₄²⁻, Cl⁻, PO₄³⁻(P), NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺, N_{tot}, ионы щелочных, щелочно-земельных металлов, ионы Al, Fe и ионы ряд других переходных металлов.

Определение химического состава вод выполняли по единым методикам в соответствии с рекомендациями (Elton) в лабораториях Института проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН и Института водных проблем РАН, а также в Институте Химии Тюменского Университета и Института геохимии и аналитической химии им. Вернадского. Катионо-анионный состав определялся хроматографическими методами, общие параметры потенциометрическими методами.

Содержание органических веществ в водах ЕТР определялось методом перманганатной окисляемости, затем рассчитывалось общее содержание углерода (ТОС) по полученным зависимостям для вод Кольского п-ова: $TOC = 0.764 \times CODMn + 1.55$. Для вод озер ЗС были определены содержания органических веществ двумя методами: методом перманганатной окисляемости

и измерено содержание ТОС с помощью анализатора углерода ELEMENTAR (Vario TOC cube). Верификация аналитических методов и результатов определения химического состава вод осуществлялась по единой системе стандартных растворов при постоянном жестком внутрилабораторном контроле. Оценка среднегодовых температур (T – температурный фактор) в регионах исследования для периода “открытой воды” производились через интернет ресурсы Росгидромет, Тюменский центр по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды и в сотрудничестве с Валдайским филиалом ГГИ.

Соотношение аллохтонных и автохтонных органических веществ в водах озер, расположенных на европейской территории России (ЕТР) и в Западной Сибири (ЗС) получены на основе найденных в литературе коэффициентов, приуроченных к конкретным зональным территориям (Волкова, 2015) и на основе собственных экспериментальных данных.

Экспериментальное исследование изменения количества и качества аллохтонных и автохтонных органических веществ в зависимости от ряда параметров (температурный фактор, зональные характеристики вод) были выполнены для 2 территорий: озера Кольского полуострова (35 озер, 2014 г., 2018 г.) и для вод озер Новгородской области (2 озера, 2015–2021 гг.). В последнем случае проведено более детальное изучение содержаний аллохтонных и автохтонных органических веществ. Разделение аллохтонных и автохтонных органических веществ (Linniketal, 2013; Chupalovetal, 2017) проводили на целлюлозе (ДЭЦЛ). Идентификацию качественных особенностей проводили спектральными методами анализа (Matilainenetal, 2012; Shimotorietal, 2012) SUVA как отношение оптических плотностей при различных длинах волн (E_{254}/E_{436} и E_{470}/E_{655}). Содержание липидов, белков и углеводов определяли на хромато-масс-спектрометре Thermo (ТюмГУ, МПГУ). Измерение размеров и молекулярных масс каждого типа органических веществ проводили методами хроматографии (газовый хроматограф Agilent, ТюмГУ), на дзетасайзер анализаторе Malvern Zetasizer Nano ZS (МПГУ), также были оценены некоторые структурные особенности органических веществ (ИК-спектрометр Nicolet6700, МПГУ).

Статистический анализ данных содержаний органических веществ гумусовой и не гумусовой природы проводился методами многомерного анализа (PCCA, RDA, Discriminant, ClusterAnalyses) в программе Statistica 13. В ходе многомерного PCCA/RDA анализа были выбраны зависимые и независимые переменные и установлена статистически достоверная связь между ними.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Зональные особенности распределения органических веществ вод

Для оценки влияния физико-химических условий формирования вод на содержание органических веществ в воде, нами была проведена классификация показателей химического состава вод ЗС и ЕТР в зависимости от приуроченности водного объекта к природно-климатическим зонам.

Согласно нашим и литературным данным, прослеживается закономерное увеличение содержания органических веществ любого генезиса по мере продвижения к более южным регионам. Закономерное увеличение от северных к южным широтам происходит также общей минерализации вод и содержаний микроэлементов, что отмечено в работах (Алекин, 1995; Моисеенко и др., 2006; Паничева, Кремлева, 2018). Это указывает на синхронно повышающуюся биологическую продуктивность водоемов.

В зонах тундры и тайги ЗС и ЕТР воды озер характеризуются более высокими показателями цветности, которые обусловлены поступлением органических веществ аллохтонного происхождения с заболоченных и лесных водосборов, что закономерно приводит к более низким величинам рН вод. Согласно полученным данным (табл. 1), несмотря на большие в целом количества органических веществ в условиях зоны тундры ЗС, эти воды характеризуются большим количеством озер с $pH < 6$ по сравнению с таковыми в ЕТР, и как следствие, их обогащение органическими веществами аллохтонной природы несколько выше. Следует отметить наличие в этих зонах дистрофных озер с очень высокой цветностью (более 100 PI–Со шкалы) и значениями рН менее 4. Дистрофные озера можно встретить и в зоне тундры ЕТР. В южных лесах и степях изменение цветности вод озер связано с процессами притока биогенных элементов (азота и фосфора), которые стимулируют повышение продуктивности водоемов и образование автохтонных органических веществ.

Аллохтонные и автохтонные органические вещества

Согласно данным авторов (Hansell et al., 2002; Лозовик и др., 2007; Волкова, 2015; Моисеенко и др., 2005, 2006, 2017) органические вещества автохтонного и аллохтонного происхождения можно различить с использованием соотношения органических углерода и азота – этот коэффициент позволяет характеризовать преимущественный тип органических веществ. Если соотношение меньше или близко к 12, то органическое вещество является автохтонным и преобладают низкомолекулярные соединения, обогащенные азот-

Таблица 1. Средние концентрации основных показателей химического состава вод озер на территориях ЕТР и ЗС (2014–2015 гг.) в зависимости от значений pH

Параметр	Европейская территория России										Западная Сибирь										
	Тундра, лесотундра		Северная тайга		Средняя тайга		Смешанные леса				Лесостепь, степь		Тундра		Северная тайга		Средняя тайга		Южная тайга	Лесостепь, степь	
pH	<6	6–8	<6	6–8	<6	6–8	>8	6–8	>8	6–8	>8	<6	6–8	<6	6–8	<6	6–8	6–8	6–8	6–8	>8
n	5	29	10	60	5	77	6	55	6	15	9	15	24	13	22	14	16	8	3		
Цветность, Cr/Co; Pt/Co	169 65–270	29 8–130	90 2–300	45 0–350	101 4–250	54 15–200	36 20–70	58 8–100	11 10–20	68 10–150	28 10–75	8 1–21	78 11–180	62 6–180	74 15–160	64 7–110	54 4–170	43 35–90	26 20–33		
Сорг, мг C/л	13 8–20	5.2 3.0–15	9.2 4–25	6.5 2–25	13 3–25	8.2 2–20	5.6 1–16	9.2 2–18	12 4–20	9 4–15	23 7–30	5 2.1–9.8	6 1.3–16	10 4–25	12 5–22	11 1–14	12 7–18	30 26–40	22 18–26		
Аллохтонная органика, мг C/л	11 3–17	19 1–70	5.3 0.5–20	3.1 0.6–22	7 2–30	4 2–8	2.5 1–5	4.2 1–10	2 5–30	3 1–10	4 3–5	0.3 0.1–1.2	3.0 2.0–4.2	6.3 0.5–18	7.5 2–15	6 1–11	6.6 1–20	4.2 3.0–9.0	2.6 2.0–2.9		
Автохтонная органика, мг C/л	2.0 0.5–6	3.3 1–7.7	3.9 1.5–5	5.1 2–6	6.3 2–9	5.8 2.0–13	3.5 1–10	5.5 0.2–18	10.0 3–20	5.9 2–15	19 3–60	4.3 2.0–5.6	3.1 0.5–9.0	3.7 1–8	4.5 1–11	4 0.5–10	8.4 1–15	24.8 18–35	19.4 16–25		
P _{tot} , мкг P/л	18.4 9–50	4.8 1–10	7 2–15	7.9 2–60	8.3 4–15	26 5–90	38 5–60	52 10–200	14 8–30	58 15–70	45 10–100	42 90–200	48 10–700	42 20–200	30 10–160	52 5–130	68 5–146	30 10–50	15 10–25		
N _{tot} , мкг N/л	284 150–400	138 70–300	218 50–450	204 50–500	246 100–350	308 100–1200	1121 200–3000	1280 200–3000	621 1500	2008 500–2600	1600 900–2500	820 50–1510	514 220–1260	900 70–1300	800 200–1200	840 200–2200	2180 400–4100	2700 15000–3500	1940 2500		
N _{орг} , мкг N/л	270 150–380	134 70–300	208 40–400	154 15–27	227 115–300	305 100–560	871 30–2500	658 50–2500	340 5–800	820 80–1200	947 60–1200	256 50–750	198 2.5–950	358 40–720	260 60–700	400 30–800	761 300–1400	2297 1530–3400	1169 700–1720		
Цветность/Сорг	11.5 7–17	5 1–14	5.1 1–16	5.2 2–16	6.2 2–10	5.9 2–12	36 2–50	52 2–40	11 1–40	3.2 2–25	2 1–5	4.64 0.5–5	10.2 1.5–15	6 5–25	6 1–9	8.5 1–12	3 1–10	1.5 1–3	1.2 0.5–1.5		
C/N	49 30–80	47 20–80	44 10–100	44 16–50	53 20–80	33 10–64	29 1–60	28 7–70	18 1–80	11 10–70	12 6–100	31 5–90	48 10–210	39 10–200	56 10–250	54 3–200	29 10–40	14 10–26	18 15–30		

ными формами; если 47 и более — доминируют органические вещества аллохтонного типа с высоким содержанием углеводородных соединений. Наши расчеты на основе модельных экспериментов, так же как принятые оценки в литературе соотношений, позволили достоверно вычислить содержания обоих типов органических веществ (табл. 1). Анализ данных показывает закономерно более высокие значения соотношения C/N в северных регионах, что объясняется более низкой продуктивностью водоемов в холодных широтах.

Однако это правило не всегда распространяется и зависит от характеристик конкретного водосбора озера.

Несмотря на то, что в северных районах ЗС характерна низкая продуктивность озер, особенно находящихся в зоне вечной мерзлоты и здесь преобладает органическое вещество аллохтонной природы, есть исключения. В исследованных водных объектах тундровой зоны ЗС с возможным техногенным влиянием (влияние нефтяных углеводородов) встречаются озера с преобладанием автохтонных органических веществ (до 90% от общего органического углерода), возможно за счет микробиологической активности нефтеперерабатывающих микроорганизмов или поступления азота на водосборы в результате сжигания попутного газа на нефтяных промыслах (Волкова, 2015; Паничева, Кремлева, 2018). Кроме того, подобные примеры известны в работах, полученных авторами для озер Карелии и зарубежными коллегами в озерах Скандинавии (Kortelainen, 1993; Yamashita et al., 2021). Рассматриваемые озера приурочены к геологической структуре с гранитными обнажениями горных пород на водосборе, на которых растительность слабо развита. В лесостепных и степных озерах это соотношение демонстрирует более высокое содержание органического вещества автохтонное природы, что объясняется более высокой продуктивностью за счет повышенной среднегодовой температуры.

Для промежуточных территорий тайги и лесов выявлено достаточно синхронное снижение коэффициента C/N, что можно объяснить зональным потеплением климата и увеличением средней температуры. Исключение составляют территории северной тайги ЗС, в которых коэффициент C/N смещен в сторону доминирования аллохтонного органического вещества.

Рассматривая диапазоны выбранных нами величин pH для оценки изменения баланса органических веществ, стоит отметить, что озера с $pH < 6$ распространены в зонах от тундры до тайги/лесов обеих территорий. Соотношение C/N в таких озерах (с $pH < 6$) изменяется менее синхронно с повышением температуры. Озера в диапазоне pH более 8 расположены в южных регионах ЗС и ЕТР, характеризуются естественно повышенным

содержанием автохтонной органики, что подтверждается невысокими величинами цветности и рассматриваемыми коэффициентами.

Другим важным коэффициентом, применяемым для оценки баланса автохтонных и аллохтонных органических веществ, является отношение $C_{\text{в}}/C_{\text{орг}}$ (Prokushkin et al., 2011; Волкова, 2015; Wilkinson et al., 2017). Аллохтонная органика дает цвет (“темные гумус”), в отличие от автохтонной органики (“светлый гумус”), чем выше данный коэффициент, тем больше органических веществ гумусовой природы в водах. Ориентировочные величины изменения данного соотношения для различных типов вод от 1 до 110–150 (Agren et al., 2007; Лозовик и др., 2007). Полученные нами результаты указывают на следующие границы варьирования: для ЗС от 0.5 до 10, для ЕТР от 1 до 60. Несмотря на активное применение этого показателя, в литературе отражены ограничения в его использовании за счет окраски вод другими компонентами, например, присутствия в воде соединений железа или синтетических органических веществ (Kim et al., 2006).

Можно отметить, что при сравнении вод северных и южных районов исследованных территорий соотношение $C_{\text{в}}/C_{\text{орг}}$ снижается значительно: для ЕТР от 12 до 2, для ЗС от 10 до 1, что означает увеличение доли автохтонной органики в водах суши по направлению к южным зонам. Для рассматриваемых регионов коэффициент $C_{\text{в}}/C_{\text{орг}}$ подтверждает тенденцию рассмотренного выше соотношения C/N. Соотношения $C_{\text{в}}/C_{\text{орг}}$, полученные для вод средних широт (зоны тайги, лесов) свидетельствуют об отсутствии таковой тенденции, что может быть объяснено вкладом других окрашенных соединений. Например, в водах ЗС вклад окрашенных нефтепродуктов (природный и техногенный вклад) может значительно изменять цветность вод (Agren, 2007; Волкова, 2015).

Можно заключить, что продвигаясь от северных районов к южным, в водах ЗС и ЕТР становятся более распространены озера, в водах которых увеличивается автохтонная составляющая, как следствие синхронного повышения температурных условий и биологической продуктивности озер. Все указанные факторы способствуют не только притоку органических веществ с водосбора, но и продуцированию органических веществ в водоеме, их включению в биохимические процессы, что согласуется с распространенными литературными данными (Koehler et al., 2012).

*Статистическая обработка данных:
температурный фактор и соотношение
форм органических веществ*

Для оценки вклада в зональную специфику формирования органических веществ, как ука-

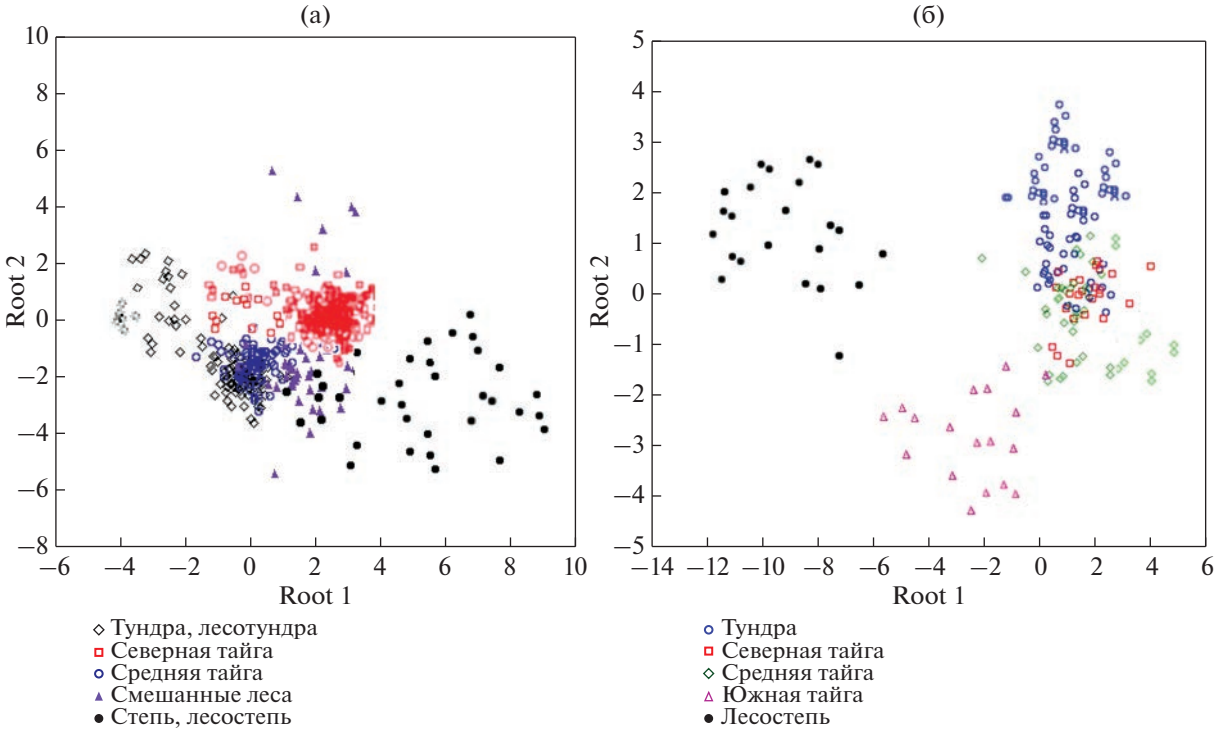


Рис. 1. Каноническая визуализация дискриминантного метода анализа главных компонент: (а) ЕТР, (б) ЗС. Исходя из рассчитанных коэффициентов C/N (он составляет от 12 до 47 для вод озер исследованных территорий), только в исключительных случаях возможно сделать заключение о преобладании органического вещества гумусной или эвтрофной природы. В большинстве озер в водах присутствует смесь органических веществ различного генезиса.

занных коэффициентов, так и полученных нами на основе экспериментальных данных содержания аллохтонного и автохтонного органических веществ был проведен дискриминантный анализ с канонической визуализацией (рис. 1).

Статистически анализ, выполненный для вод различных зон ЗС, показал значимые различия (обособление канонических функций) для “степной + лесостепной” зон и зоны южной тайги в ЗС и менее явная дискриминация характерна для вод

региона тундры. Указанные наблюдения подтверждаются (табл. 2) значимостью величины *F*-критерия. Для вод ЗС наибольший вклад в различия вод озер вносят содержания автохтонной и аллохтонной составляющей органических веществ и температурный фактор.

Для ЕТР проявляется не такое явное разделение канонических функций как для ЗС, что может быть связано с многообразием ландшафтной структуры территории (Моисеенко и др., 2017).

Таблица 2. Параметры статистической достоверности дискриминантного анализа

Параметр	Европейская территория России			Западная Сибирь		
	Критерий Уилкса	<i>F</i> -критерий	<i>p</i> -уровень значимос	Критерий Уилкса	<i>F</i> -критерий	<i>p</i> -уровень значимос
Залесенность	0.229149	10.7417	0.000000	0.082670	0.516597	0.000763
Заболоченность	0.414337	7.33665	0.000000	0.048567	0.879342	0.000000
C/N	0.268667	6.85149	0.000392	0.044459	4.23116	0.000000
Color/C	0.206387	1.89932	0.000000	0.049996	5.12036	0.000756
С аллохт	0.258509	5.82149	0.002592	0.060402	12.43053	0.000000
С автохт	0.222583	13.9147	0.001853	0.117669	12.65811	0.000000
Темпер. фактор	0.261613	15.8975	0.000181	0.048567	14.11642	0.003676
Р _{общ}	0.018525	1.95265	0.000000	0.060400	0.43324	0.000000

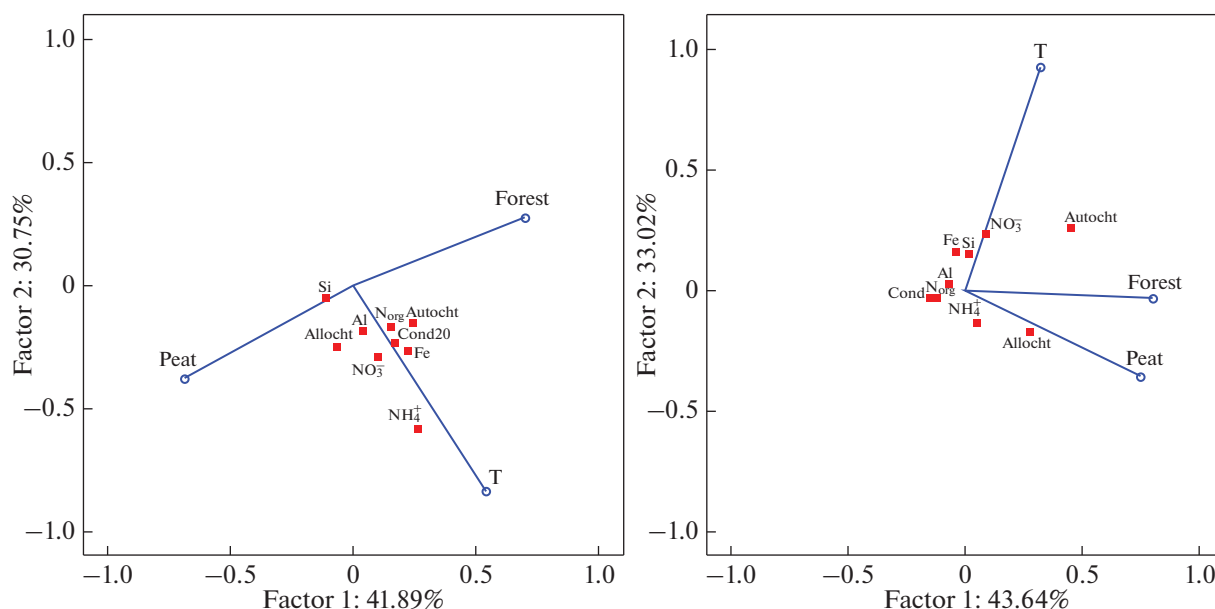


Рис. 2. Многомерное шкалирование RDA-анализ сродства независимых (залесенность, заболоченность, T – температура) и зависимых (Аллохт органика, Автохтон органика, $N_{\text{общ}}$, NH_4^+ , NO_3^- , Fe, Al, Cond, Si) переменных: (а) ЕТР, (б) ЗС.

Нами также выявлены обособления канонической функции для “степи + лесостепи” и менее явные дискриминации для “тундры + лесотундры”. Параметрами различия относительно F -критерия являются залесенность и заболоченность (Моисеенко и др., 2006) территорий, температурный градиент. Соотношения C/N также вносят значимый вклад в дискриминацию зон.

Для озер обеих территорий ЗС и ЕТР в целом характерны смешения канонических функций для вод зон тайги и области лесов за счет неявного доминирования как аллохтонной, так и автохтонной органики без особого отражения в средних содержаниях (табл. 1).

Влияние температуры на формирование органических веществ в водах суши

Согласно результатам статистической обработки данных, для вод исследованных территорий, выявлено влияние повышения температуры (T фактора), которое приводит к увеличению содержание $C_{\text{орг}}$ в водах озер от северных к южным зонам. Для оценки влияния температуры в период открытой воды (Моисеенко и др., 2017; Паничева, Кремлева, 2018), был проведен многомерный анализ методом главных компонент (рис. 2). Были обоснованы ключевые параметры, которые влияют на химический состав вод. В качестве основных были выбраны: показатель температуры и особенности ландшафта (залесенность, заболоченность), в качестве зависимых переменных – pH, содержания органических веществ различного генезиса, биогенных элементов и ионов металлов.

Результаты показали высокое сродство автохтонного органического вещества и биогенных элементов к температурному фактору, что закономерно. Показатель залесенности водосбора, аллохтонной органики имеет сродство к показателям заболоченности водосборов и pH вод. Для вод ЕТР выявлено большее сродство большинства переменных к температурному фактору. В то же время, аллохтонное органическое вещество в водах проявляет сродство к параметру заболоченности водосборов, что закономерно. Для вод ЗС несмотря на сильное влияние температурного фактора, показатели содержания в водах биогенных элементов ближе располагаются к оси, характеризующей заболоченность водосборов.

Для получения численного представления о роли температуры, как возможного инициатора образования органических веществ различного генезиса, проведена оценка связи содержаний автохтонных органических веществ с аллохтонными в воде через показатель температуры в регионе (табл. 3). В качестве изменяемых параметров были выбраны аллохтонные органические вещества (которые фиксируются окисляемостью) и средний показатель температуры в рассматриваемой зоне. Автохтонные органические вещества, как было указано в методике, получены на основе экспериментальных и теоретически рассчитанных величин.

Полученные нами параметрические уравнения для зон ЕТР и ЗС показали значимое влияние температурного фактора на образование автохтонного органического вещества в водах зон ле-

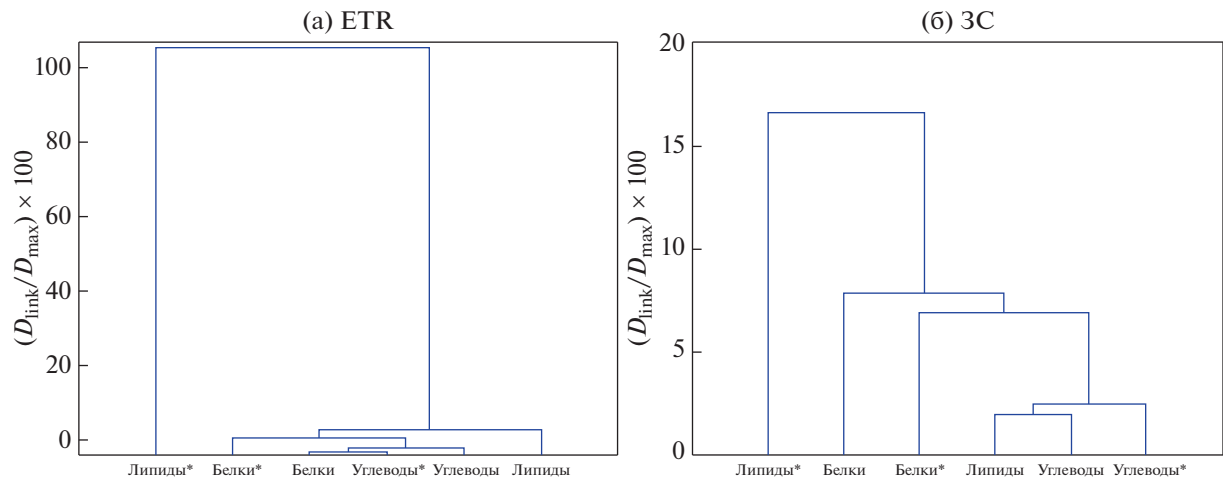


Рис. 3. Кластерный анализ компонентов органических веществ аллохтонного и автохтонного типа: * – компоненты, содержащиеся в автохтонном органическом веществе; без * – компоненты, содержащиеся в аллохтонных органических веществах.

сов. Автохтонные органические вещества в южных регионах образуются вследствие притока гумуса, который может являться субстратом для развития микрофлоры и вовлечения вещества в трофическую структуру водоема. Наиболее явно это прослеживается в водах лесостепных и степных зон. Можно также предположить протекание реакций между аллохтонной и автохтонной органикой через биогеохимические процессы, которые по мере продвижения в югу интенсифицируются.

Компонентная составляющая органических веществ вод

Степень активности взаимодействия автохтонных и аллохтонных органических веществ за счет поглощения последних в биохимических процессах может быть оценена путем статистического анализа достоверных связей между компонентами органических веществ: липиды, связанные и свободные углеводы, белки. Оценка содержания аллохтонных и автохтонных веществ по

литературным и экспериментальным данным показала, что в северных районах свободные и связанные углеводы поступают в водоемы преимущественно с гумусом водосбора и в меньшей степени формируются внутри водоемов. В южных районах свободные углеводы, в большей степени, образуются за счет автохтонных органических веществ, вступают в реакции с компонентами (связанными и свободными) гумусовой органики, приводя к изменениям молекулярных масс последней (о чем свидетельствуют и наши экспериментальные данные). Соответственно, в зонах смешенных лесов и южных районов содержание белков и липидов превышает таковые в северных регионах и степень биохимического взаимодействия гумусовой органики со свободными углеводами, липидами и белками автохтонных органических веществ выше (Wilkinson et al., 1997; Amon et al., 1997; Kim et al., 2006).

Полученные результаты кластерного анализа для территорий ЗС и ЕТР (рис. 3) показали высокое взаимодействие между белками и липидами

Таблица 3. Многопараметрические уравнения изменения автохтонных органических веществ в водах озер в зависимости от ряда изменяемых параметров

Природная зона	Европейская территория России	Западная Сибирь
Тундра/лесотундра	Автохт = $0.68 \times T - 0.37 \times \text{Аллохт} - 0.12$, $r = 0.65$	Автохт = $0.60 \times T - 0.28 \times \text{Аллохт} - 0.10$, $r = 0.75$
Тайга	Автохт = $1.8 \times T - 0.51 \times \text{Аллохт} - 0.20$ $r = 0.88$	Автохт = $2.9 \times T - 0.30 \times \text{Аллохт} - 0.12$ $r = 0.65$
Леса	Автохт = $2.51 \times T - 0.80 \times \text{Аллохт} - 0.35$ $r = 0.95$	Автохт = $3.2 \times T + 0.75 \times \text{Аллохт} - 0.17$ $r = 0.69$
Лесостепь/степь	Автохт = $6.75 \times T + 0.80 \times \text{Аллохт} + 1.68$ $r = 0.66$	Автохт = $8.91 \times T + 0.90 \times \text{Аллохт} + 1.88$ $r = 69$

двух типов органического вещества в южных регионах вследствие влияния высоких температур: для вод ЗС (макс. % дистанции 20) для вод ЕТР еще выше (макс. % дистанции 100). Выявлена значимая статистическая связь и, как можно предположить, максимальное биохимическое взаимодействие между белками и липидами. В ряде работ (Amon et al., 1997; Kim et al., 2006) отмечается, что в особенности для вод теплых широт отдельные типы микроорганизмов рода *Enterococcus* активно участвуют в преобразовании связанных углеводов в свободные углеводы, а также способствуют разложению белков и липидов до компонентов, которые могут быть поглощены в биотических процессах с последующим образованием автохтонных органических веществ.

Можно заключить, что температура и содержание аллохтонных органических веществ вод являются необходимыми условиями для образования автохтонных органических веществ. Биохимический состав гумусовых веществ в водах суши вследствие сложных ферментативных процессов преобразуется и определяет состав и количество автохтонной органики в водных системах, в особенности в южных районах. Для зон ЗС влияние микробного преобразования аллохтонной органики на состав и свойства автохтонных органических веществ наиболее явно прослеживается как возможный результат деятельности нефтеперерабатывающих микроорганизмов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Баланс аллохтонных и автохтонных органических веществ в водах озер ЕТР и ЗС является адекватным параметром оценки биогеохимического статуса природных вод (трофности водоема). Используемые коэффициенты оценки соотношений аллохтонных и автохтонных органических веществ не полностью отражают преимущественный генезис образования органических веществ водоема, но демонстрируют влияние ряда ландшафтных и климатических параметров на биогеохимические процессы в водоемах, в частности, на образование органического вещества.

Для вод озер средних широт обоих регионов (преимущественно для территорий ЗС) трудно выявить доминирующий тип органических веществ, обуславливающих цветность вод, поскольку другие соединения также способствуют их окрашиванию. Наиболее достоверную значимость относительно измеренных соотношений аллохтонных и автохтонных органических веществ имеют коэффициенты, рассчитанные для южных и северных зон ЗС и ЕТР.

Доказано, что увеличение содержаний автохтонного вещества в водах суши южных регионов обусловлено более интенсивным вовлечением гу-

мусовой органики в биогеохимические процессы, как на водосборе, так и в водоеме, что в итоге приводит к возрастанию образования автохтонных органических веществ. Установлено, что северные регионы ЗС и ЕТР характеризуются доминированием аллохтонной органики, тем не менее, существуют исключения — это воды озер, подверженных влиянию локальных геохимических и антропогенных факторов.

В водах южных территорий, особенно в ЗС, установлена высокая активность взаимодействий компонентов органических веществ разного генезиса, таких как липиды, белки, свободные и связанные углеводы, которые активно вовлекаются в биохимические процессы. Исходя из полученных данных, можно предположить, что потепление климата приведет к изменениям в соотношениях аллохтонного и автохтонного органического вещества в водных системах в пользу последних.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 22-17-00061.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алекин О.А. (1995) Основы гидрохимии. Гидрометеорологическое издательство. Л., 1953, 296 с.
- Волкова С.С. (2015) Физико-химические особенности формирования состава органического вещества и карбонатной системы в малых озерах Западной Сибири: автор. дисс. кхн. Тюмень, 19 с.
- Ефремова Т.А., Зобкова М.В. (2019) Содержание, распределение и соотношение основных компонентов органического вещества в воде Онежского озера *Труды Карельского научного центра РАН.* (9), 60-75.
- Ладожское озеро: Past, present and future: Прошлое, настоящее, будущее (2002) / Под ред. Румянцев В.А., Драбковой В.Г. СПб. Наука, 326 с.
- Лозовик П.А., Морозов А.К., Зобков М.Б., Духовичева Т.А., Осипова Л.А. (2007) Аллохтонное и автохтонное органическое вещество в поверхностных водах Карелии *Водные ресурсы.* 34(2), 225-237.
- Лозовик П.А., Мусатова М.В. (2013) Методика разделения органического вещества природных вод адсорбцией на диэтиламиноэтилцеллюлозе на автохтонную и аллохтонную составляющие. *Вестник МГОУ. Сер. Естественные науки.* (3), 63-68.
- Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А. (2005) Факторы формирования химического состава вод малых озер. *ДАН.* 401(6), 802-807.
- Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А., Дину М.И., Хорошавин В.Ю., Кремлева Т.А. (2017) Влияние природных и антропогенных факторов на процессы закисления вод в гумидных регионах. *Геохимия.* (1), 41-56.
- Moiseenko T.I., Gashkina N.A., Dinu M.I., Khoro-shavin V.Y., Kremleva T.A. (2017) Influence of natural and anthropogenic factors on water acidification in humid regions. *Geochem. Int.* 55(1), 84-97.
- Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А., Кудрявцева Л.П. (2006) Формирование химического состава вод озер в

- условиях изменения окружающей среды. *Водные ресурсы*. **33**(2), 163-180
- Паничева, Л.П., Кремлева Т.А., Волкова С.С. (2018) Биохимическая трансформация нефтяных углеводородов в водах Западной Сибири. *Вестн Тюменского Государственного Университета*. (5), 6-22
- Agren A., Buffam I., Jansson M., Laudon H. (2007) Importance of seasonality and small streams for the landscape regulation of dissolved organic carbon export. *J. Geophys. Res.* **112**.
- Algesten G., Sobek S., Bergstro A.K., Agren A., Tranvik L.J., Jansson M. (2003) Role of lakes for organic carbon cycling in the boreal zone. *Global Change Biol.* (10), 141-147.
- Amon R.M.W., Benner R. (1996) Bacterial utilization of different size classes of dissolved organic matter. *Limnol. Oceanogr.* (41), 41-51.
- Bade D.L., Carpenter S.R., Cole J.J., Pace M.L., Kritzberg E., Van de Bogert M.C., Cory R.M., McKnight D.M. (2007) Sources and fates of dissolved organic carbon isotope additions. *Biogeochemistry*. **84**. 115-129.
- Chupakov A., Chupakova A., Moreva O., Shirokova L., Zabelina S.A., Vorobieva Y., Klimov S., Brovko O.S., Pokrovsky O.S. (2017) Allochthonous and autochthonous carbon in deep, organicrich and organicpoor lakes of the European Russian subarctic. *Boreal Environment research*. (22), 213-230
- Cory R.M., McKnight D.M., Chin Y.P., Miller P., Jaros C.L. (2007) Chemical characteristics of fulvic acids from Arctic surface waters: microbial contributions and photochemical transformations. *J. Geophys. Res. Biogeosci.* **112**.
- Crapart C., Andersen T., Hessen D.O., Valiente N., Vogt R.D. (2021) Factors governing biodegradability of dissolved natural organic matter in Lake. *Water*. (13), 2210.
- Denfeld B.A., Wallin M.B., Sahlée E., Sobek S., Kokic J., Chmiel H.E., Weyhenmeyer G.A. (2015) Temporal and spatial carbon dioxide concentration patterns in a small boreal lake in relation to icecover dynamics. *Boreal Env. Res.* (20), 679-692.
- Finstad A., Andersen T., Larsen S., Tominaga K., Blumentrath S., de Wit H.A., Tømmervik H., Hessen D.O. (2016) From greening to browning: Catchment vegetation development and reduced S-deposition promote organic carbon load on decadal time scales in Nordic lakes. *Scient. Repor.* **6**(1), 31944
- Hansell D.A., Carlson C.A., Suzuki Y. (2002) Dissolved organic carbon export with North Pacific Intermediate Water formation. *Glob. Biogeochem. Cycle* (16), 1007.
- Henriksen K., Kemp W.M. (1988) Nitrification in estuarine and coastal marine sediments In: Blackburn T.H., Sorensen J. (eds) *Nitrogen cycling in coastal marine environments*. Wiley & Sons, Chichester, 207-240
- Kellerman A.M., Kothawala D.N., Dittmar T., Tranvik L.J. (2015) Persistence of dissolved organic matter in lakes related to its molecular characteristics. *Nature Geoscience*. (8), 454-457.
- Kim S., Kaplan L.A., Hatcher P.G. (2006) Biodegradable dissolved organic matter in a temperate and a tropical stream determined from ultra-high resolution mass spectrometry. *Limnol. Oceanogr.* (51), 1054-1063.
- Koehler B., von Wachenfeldt E., Kothawala D., Tranvik L.J. (2012) Reactivity continuum of dissolved organic carbon decomposition in lake water. *J. Geophys. Res.* **117**.
- Kortelainen P. (1993) Content of total organic carbon in Finnish lakes and its relationship to catchment characteristics. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* (50), 1477-1483.
- Linnik P.N., Ivanechko Ya.S., Linnik R.P., Zhezherya V.A. (2013) Humic substances in surface waters of the Ukraine. *Russ. J. Gen. Chem.* **83**(13), 2715-2730.
- Liu F. (2020) Dissolved organic carbon concentration and biodegradability across the global rivers: A meta-analysis *Sci. of The Tot. Env.* **818**, 151828
- Matilainen A., Gjessing E.T., Lahtinen T., Hed L., Bhatnagar A., Sillanpaa M. (2011) An overview of the methods used in the characterization of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. *Chemosphere*. **83**. 1431-1442.
- Priscu J., Foreman C.M. (2008) *Encyclopedia of Inland Waters*.
- Prokushkin A.S., Pokrovsky O.S., Shirokova L.S., Korets M.A., Viers J., Prokushkin S.G., Amon R.M.W., Guggenberger G., McDowell W.H. (2011) Sources and the flux pattern of dissolved carbon in rivers of the Yenisey basin draining the Central Siberian Plateau *Environ. Res. Lett.* (6), 45212-45225.
- Rantala M.V., Nevalainen L., Rautio M., Galkin A., Luoto T.P. (2016) Sources and controls of organic carbon in lakes across the subarctic treeline. *Biogeochem.* (129), 235-253.
- Shimotori K., Watanabe K., Hama T. (2012) Fluorescence characteristics of humic-like fluorescent dissolved organic matter produced by various taxa of marine bacteria. *Aquat. Microb. Ecol.* (65), 249-260.
- Town R.M., Filella M.A. (2000) comprehensive systematic compilation of complexation parameters reported for trace metals in natural waters. *Aquat. Sci.* **62**(3), 252-295.
- Wauthy M., Rautio M., Christoffersen K.S., Forsström L., Laurion I., Mariash H.L., Peura S., Vincent W.F. (2018) Increasing dominance of terrigenous organic matter in circumpolar freshwaters due to permafrost thaw. *Limnology and Oceanography Letters*. **3**(3), 186-198.
- Wilkinson K.J., Joz-Roland A., Buffl J. (1997) Different roles of pedogenic fulvic acids and aquagenic biopolymers on colloid aggregation and stability in freshwaters *Limnol. Oceanogr.* **42**(8), 1714-1724
- Yamashita Y., Tosaka T., Bamba R., Kamezak R., Goto S., Nishioka J., Yasuda I., Hirawake T., Oide J., Obata H., Ogawa H. (2021) Widespread distribution of allochthonous fluorescent dissolved organic matter in the intermediate water of the North Pacific *Progress in Oceanography*. **191**.

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ И МЕТАЛЛЫ В ОСАДКАХ ОТДЕЛЯЮЩИХСЯ ВОДОЕМОВ КАНДАЛАКШСКОГО ЗАЛИВА БЕЛОГО МОРЯ¹

© 2023 г. Д. Ф. Будько^{a, *}, И. А. Немировская^{a, **}

^aИнститут океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Нахимовский просп., 36, Москва, 117997 Россия

*e-mail: dmitry.b-1990@yandex.ru

**e-mail: nemir44@mail.ru

Поступила в редакцию 26.04.2022 г.

После доработки 19.08.2022 г.

Принята к публикации 19.08.2022 г.

Изучение донных осадков отделяющихся водоемов Кандалакшского залива Белого моря показало, что, несмотря на субарктическое положение, в них образуется большое количество органических соединений, автохтонной и аллохтонной природы. Средние концентрации $C_{\text{орг}}$, $N_{\text{общ}}$, $S_{\text{общ}}$, алифатических углеводородов и полициклических ароматических углеводородов в донных осадках соответственно составили 5.33, 0.78, 0.53%, 817 мкг/г и 261 нг/г, что значительно выше по сравнению с открытыми районами Белого моря. Эвтрофирование этих водоемов зависит от их связи с морем. Установлено обогащение восстановленных пелитовых осадков отделяющихся водоемов Cu, Cd, Mo, Hg и U по сравнению с осадками открытых морских бухт Кандалакшского залива. При этом содержание Hg и Mo в 2 и 14 раза превышает нормативное значение (0.3 и 3 мкг/г, соответственно). Положительная корреляция с общей серой ($r > 0.8$) указывает на преимущественное нахождение данных металлов в форме слаборастворимых сульфидов.

Ключевые слова: отделяющиеся водоемы, эвтрофикация, донные осадки, органическое вещество, алифатические и полициклические ароматические углеводороды, органический углерод, микроэлементы, Белое море

DOI: 10.31857/S0016752523020024, EDN: CKVJRW

Отделяющиеся водоемы (меромиктические) — важная составляющая беломорской гидрологической системы (Краснова, 2021a). Для приливного Кандалакшского залива с сильно изрезанной береговой линией и котловинами характерно образование таких водоемов. Это бывшие участки морской акватории, отделившиеся от открытой части моря при изостатическом поднятии берега. На стадии отделения, когда морская вода уже не может проникнуть в водоем, на поверхности начинает накапливаться пресная вода. При этом в отделяющихся водоемах развивается меромиксия, т.е. расслоение вертикальной структуры водной массы по физико-химическим параметрам. В результате в водоеме образуется двух или трехслойная структура, состоящая из верхнего опресненного слоя толщиной, как правило, несколько метров и подстилающего более плотного соленого слоя (Краснова, 2013; Саввичев и др., 2019). Не-

достаточное количество кислорода, лимитирующее окисление органического вещества (ОВ), приводит к образованию придонного аноксигенного слоя, обогащенного сероводородом (Лисицын и др., 2013; Краснова, 2021a). Поэтому беломорские водоемы могут служить моделью для изучения геохимических циклов, протекающих как в пресноводных, так и соленых аэробных и анаэробных условиях.

Постепенная изолированность водоемов и замедление водообмена с морем выражаются в эвтрофикации, изменении температуры, солености, pH и окислительно-восстановительного потенциала (Eh) среды (Краснова и др., 2013; Краснова и др., 2021a; Немировская, 2017). Трансформация данных параметров может привести к перераспределению форм нахождения химических элементов, и их миграции между водной средой и твердой фракцией осадочного материала. При этом микроэлементы, как правило, не образуют собственных минеральных фаз, а находятся в ассоциации с различными подвижными и

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0016752523020024 для авторизованных пользователей.

инертными компонентами матрицы осадка (карбонаты, Fe и Mn оксигидроксиды, ОВ, сульфиды, глинистые и обломочные минералы). Поэтому содержание химических элементов является показательным инструментом в получении информации об изменениях окружающей среды в водных объектах.

Ежегодно на отделяющихся водоемах Белого моря проводятся комплексные исследования, затрагивающие преимущественно биологическую среду, а также гидрологическую и гидрохимическую структуры водной толщи (Шапоренко и др., 2005; Краснова и др., 2013; Краснова и др., 2021a).

С целью изучения особенностей концентрирования органических соединений ($C_{\text{орг}}$, углеводов, в том числе алифатических — АУВ и полициклических ароматических углеводов — ПАУ) и металлов в сопоставлении с $N_{\text{общ}}$ и $S_{\text{общ}}$ в донных осадках, летом 2020 г. был проведен отбор проб в отделяющихся водоемах Кандалакшского залива Белого моря. Все эти водоемы могут быть отнесены к меромиктическим, в которых слоистая структура вод возникает из-за перекрытия остаточной морской воды слоем с меньшей соленостью, разбавленным или совсем пресным стоком с водосбора (Краснова, 2021a). В задачи исследования входят: получение качественных и количественных оценок распределения органических соединений в осадках отделяющихся водоемов Белого моря; определение основных механизмов аккумуляции широкого спектра металлов и нескольких металлоидов в исследуемых осадках; оценка загрязненности углеводородами и тяжелыми металлами этих водоемов.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Отбор проб

Пробы поверхностного слоя (0–5 см) донного осадка отбирали с помощью дночерпателя Экмана–Берджа в исследуемых водоемах в сентябре 2020 г., от уреза воды до глубоководной части, затрагивая различные участки меромиктической структуры водоемов. Также в качестве мест отбора проб рассматривались области с повышенной соленостью в районе перемычки, отделяющей водоем от открытой части моря, и опресненные участки в районе впадения пресноводных ручьев. Единичные пробы были отобраны на открытых участках губы Круглой и бухты Биофильтров (табл. 1).

На месте отбора проб выполнялось измерение окислительно-восстановительного потенциала (Eh) донных отложений с помощью портативного иономера Анион 7050 (РФ). Далее образцы замораживали (-18°C) для дальнейшей транспортиров-

ки в лабораторию. Всего было отобрано 23 пробы осадков.

Район исследования

Каждый из исследуемых водоемов имел различную степень изоляции от Кандалакшского залива Белого моря.

Озеро Трехцветное — типичный меромиктический водоем с глубиной около 6 м, полностью отделившийся от моря. Его трехслойная структура водной толщи включает верхний слой пресной воды, промежуточный аэробный слой соленой воды и придонный анаэробный слой, с содержанием сероводорода 600–900 мг/л, что превышает его концентрации во многих известных водоемах с анаэробными условиями (Лосюк и др., 2021).

Озеро Кисло-Сладкое — небольшой по площади водоем с максимальной глубиной около 4 м, отделенный от Белого моря широкой каменистой насыпью. В отличие от оз. Трехцветного, в оз. Кисло-Сладкое поступает морская вода во время сизигийных приливов и сильных ветровых нагонов, тогда как пресноводный сток в озеро мал. В результате в озере формируются поверхностные воды с пониженной соленостью (10–15 PSU), а на глубинах ниже 2 м залегают воды с соленостью, превышающей морскую (24 PSU) (Краснова, 2008).

Большие Хрусломены — самый крупный из известных отделяющихся озер Кандалакшского залива с максимальной глубиной около 18 м, который соединяется с открытой частью Белого моря только через каменистую насыпь. Озеро расположено на острове Оленьем в Ковдском заливе, и характеризуется четко выраженной стратификацией, наличием хемо- и галоклина на глубине 2–4 м (Саввичев и др., 2019). Важная особенность озера — постоянное поступление морских вод через проницаемые породы, обогащенные сульфатами (Краснова, 2021a). Поэтому ниже хемоклина происходит значительное нарастание солености (до 24 PSU в придонных горизонтах).

Лагуна Зеленого мыса находится на более ранней стадии отделения, и относится к постоянно связанным с морем водоемам (Краснова, 2021a). Приливные уровни колебания воды в лагуне оцениваются примерно в 10 см. Аноксигенные условия развиваются только в придонных горизонтах самой глубокой части лагуны (5–6 м). Максимальное содержание сероводорода, зафиксированное в лагуне Зеленого мыса, также как в оз. Кисло-Сладком, составляет 120 мг/л (Лосюк и др., 2021).

Ковшовая губа Лобаниха, расположенная на о. Великом, с максимальной глубиной 13.5 м, соединяется с морем узким мелководным проливом. Аноксигенная зона появилась в этом водоеме только летом 2020 г. (Краснова, 2021b).

Таблица 1. Литолого-геохимические характеристики осадков отделившихся водоемов Белого моря

Станция	Координаты	Описание осадка	Глубина, м	Песок, %	Алеврит, %	Пелит, %	$C_{орг}$, %	$C_{общ}$, %	N, %	S, %	АУВ, мкг/г	% АУВ от $C_{орг}$	Влажность, %	ПАУ, мг/г
Оз. Кисло-Сладкое														
КС-1	N66.54903333 E33.13398333	Пелитовый ил зелено-коричневого цвета	0.4	4.6	8.0	87.4	7.4	11.5	1.23	0.57	1611	1.86	86.04	288
КС-2	N66.54823333 E33.13720000	Алевро-пелитовый ил с примесью крупного песка темно-зелено-коричневого цвета	0.3	10.1	2.4	85.3	3.2	8.4	0.95	0.58	1085	2.89	56.40	141
КС-3	N66.54775000 E33.13548333	Песок заиленный серо-сизого цвета	0.2	59.2	27.3	13.3	0.7	1.4	0.15	0.12	167	2.05	37.90	29
КС-4	N66.54850000 E33.13461667	Алевро-пелитовый ил с примесью крупного песка темно-зелено-коричневого цвета	2	11.0	22.3	64.4	3.6	4.8	0.53	0.31	418	1.00	65.87	166
КС-5	N66.54850000 E33.13486667	Алевро-пелитовый ил зелено-бежевого цвета	2.5	н.д.*	н.д.	н.д.	3.3	4.9	0.55	0.30	549	1.42	н.д.	0
КС-6	N66.54840000 E33.13530000	Пелитовый ил черного цвета с тонкой прослойкой темно-бурого цвета, запах H_2S	3.7	н.д.	н.д.	н.д.	9.8	17.9	2.23	1.17	1245	1.09	н.д.	0
Лагуна Зеленого мыса														
ЗМ-1	N66.53161667 E33.09598333	Песок плохо сортированный, заиленный, темно-серого цвета, верхний тонкий слой бежево-зеленого цвета	0.3	31.8	6.6	60.2	1.0	2.0	0.27	0	131	1.16	34.68	0
ЗМ-2	N66.52971667 E33.09370000	Песок плохо сортированный, заиленный, серого цвета	0.2	27.5	10.1	61.6	0.7	1.6	0.17	0	109	1.38	42.50	62
ЗМ-3	N66.52968333 E33.09591667	Песок плохо сортированный, заиленный	0.3	38	31.9	29.4	1.4	2.6	0.32	0.13	151	0.94	68.95	0
ЗМ-4	N66.53060000 E33.95166667	Алевро-пелитовый ил с мелким песком бежево-зеленого цвета светлого оттенка	3.0	27.2	15.0	56.9	3.8	5.8	0.67	0.38	199	0.45	62.60	0
ЗМ-5	N66.53022000 E33.09466667	Пелитовый ил черного цвета, запах H_2S	6.2	2.9	3.9	93.2	8.6	12.6	1.47	1.06	3519	3.52	91.15	0
Бухта Биофильтров														
ББ	N66.54066667 E33.16496667	Песок	0.3	61.0	7.8	17.5	0.02	0.3	0.04	0	34	14.41	10.08	116
Оз. Большие Хрустомены														
БХ-1	N66.71798333 E32.85085000	Алевро-пелитовый ил с примесью мелкого песка бежево-зеленого цвета с включением черных пятен и запахом H_2S	0.9	9.1	11.1	79.8	6.1	8.9	0.83	0.53	531	0.75	64.32	439
БХ-2	N66.71771667 E32.85240000	Пелитовый ил болотного цвета, с включением черных пятен и запахом H_2S	3.2	2.4	0.9	96.6	23.3	22.7	2.25	1.48	1500	0.55	86.28	1617

Таблица 1. Окончание

Стан-ция	Координаты	Описание осадка	Глубина, м	Песок, %	Алеврит, %	Пелит, %	C _{орг} , %	C _{общ} , %	N, %	S, %	АУВ, мкг/г	% АУВ от C _{орг}	Влаж-ность, %	ПАУ, мг/г
БХ-3	N66.71683333 E32.85701667	Пелитовый ил с темно-болот-ными вкраплениями, студне-видный, с сильным запахом H ₂ S	12.5	0.7	1.0	98.3	14.6	18.4	1.72	1.91	747	0.44	93.80	135
БЛ-1	N66.55615000 E33.23388333	Крупный и средний песок зелено-бежевого цвета с ракушняком заиленный, с запахом H ₂ S	0.1	57.5	25.1	16.5	0.2	0.4	0.05	0	81	4.12	21.40	239
БЛ-3	N66.55477000 E33.24561667	Алевро-пелитовый ил с приме-сью песка, светло-бежевого цвета	2.5	24.3	33.3	42.4	1.8	2.5	0.29	0.09	125	0.59	48.80	408
БЛ-4	N66.55663333 E33.23578333	Алевро-пелитовый ил с приме-сью мелкого песка, бежево-бурого цвета, с включением черных линз и запахом H ₂ S	9.5	9.0	13.8	77.2	4.6	6.7	0.76	0.37	347	0.65	65.70	599
Т-1	N66.59325000 E32.97688333	Пелитовый ил светло-беже-вого цвета с включениями темно-зеленых и черных про-слоев с нитями макрофитов,	1.3	1.3	5.8	92.9	8.5	11.0	1.25	0.55	2392	2.41	85.98	6807
Т-2	N66.59275000 E32.97800000	Пелитовый ил обводненный черного цвета с пятнами светло-черного цвета, с силь-ным запахом H ₂ S	3.5	0.00	1.4	98.6	8.7	9.6	0.98	1.11	1798	1.77	83.18	0
Т-2	N66.59275000 E32.97800000	Пелитовый ил обводненный черного цвета с пятнами чер-ного цвета, с сильным запа-хом H ₂ S	3.5	0.00	1.4	98.6	8.7	9.6	0.98	1.11	1798	1.77	83.18	0
Т-3	N66.59242000 E32.97807000	Пелитовый ил обводненный черного цвета с пятнами чер-ного цвета, сильный запах H ₂ S	6.0	0.00	1.1	98.9	10.6	13.8	1.52	1.65	2182	1.78	83.08	0
КГ-1	N66.53661666 E33.09300000	Мелкозернистый песок с при-месью алевро-пелитовой фрак-ции, с черные вкрапления органического детрита и ракушки	0.2	69.4	19.3	10.7	0.2	0.3	0.044	0	64	2.21	20.97	270

* н.д. — нет данных.

Методы исследования

Общий и органический углерод ($C_{\text{общ}}$, $C_{\text{орг}}$), а также $N_{\text{общ}}$ и $S_{\text{общ}}$ в донных осадках определяли на CHNS-O анализаторе EuroEA300 производства EuroVektor SPA (Италия).

УВ из осадков экстрагировали метиленхлоридом на ультразвуковой бане “Сапфир” (РФ). Все растворители имели квалификацию о.с.ч. Отдельные фракции УВ (АУВ и ПАУ) разделяли гексаном с помощью колоночной хроматографии на силикагеле. Концентрации АУВ определяли методом ИК-спектроскопии на приборе IR Affinity 1 (Shimadzu, Япония). В качестве стандарта использовали смесь изооктана, гексадекана и бензола в соотношении 37.5, 37.5 и 25 об. %, соответственно (Качество..., 2020; Немировская, 2013), чувствительность метода — 3 мкг/мл экстракта (Немировская, 2013). Для расчета доли АУВ в общем содержании $C_{\text{орг}}$ использовали коэффициент 0.86 (Методы..., 1980).

Анализ алканов проводили на хроматографе Кристалл-Люкс 4000-М (РФ), оснащённым пламенно-ионизационным детектором, с капиллярной колонкой 30 м × 0.22 мм фирмы “Supelco” (Merck, Германия), с фазой: 5% фенила и 95% поликсилана, при программировании температуры от 60 до 300°C со скоростью 8°/мин, газ-носитель — гелий (скорость прохождения газа 1.5 л/мин). Для калибровки прибора и определения времени выхода идентифицируемых алканов, использовали смесь калибровочных стандартов $n\text{-C}_{10}\text{—C}_{40}$ фирмы “Supelco”, а в качестве внутреннего стандарта — сквалан, фирмы “Sigma Aldrich” (США).

Суммарную концентрацию ПАУ определяли флуоресцентным методом на приборе (“Trilogy”, США), относительно стандарта нефтепродукта в гексане (ГСО 7950) (Справочники..., 1984), а их состав — на жидкостном хроматографе “Lab Alliance” (“Shimadzu”, Япония) методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с флуоресцентным детектором RF 20A, и колонкой Envirosep PP при температуре термостата 40°C в е в условиях градиента по объёму ацетонитрила в воде от 50 до 90%; скорость элюирования — 1 см³/мин. В качестве стандарта использовали индивидуальные ПАУ и их смеси производства “Supelco” (Merck, Германия). Расчёты выполнены с помощью программы LC Solution. В результате были определены индивидуальные полиарены, рекомендованные Агентством по охране окружающей среды — EPA, USA (Monitoring, 2011): нафталин (НАФ), 1-метилнафталин (1-МеНАФ), 2-метилнафталин (2-МеНАФ), аценафтен (АЦНФ), флуорен (ФЛР), фенантрен (ФЕН), антрацен (АНТР), флуорантен (ФЛТ), пирен (ПР), бенз(а)антрацен (БаА), хризен (ХР), бенз(е)пирен (БеП), бенз(а)пирен (БаП),

бенз(к)флуорантен (БкФ), бенз(б)флуорантен (БбФ), дибенз(а, h)антрацен (ДБаА), бенз(g, h, i)перилен (БПЛ), индено(1, 2, 3-с, d)пирен (ИНП), перилен (ПРЛ).

Для определения валового содержания металлов и некоторых металлоидов разложение проб проводили в смеси концентрированных кислот 1.5 мл HF : HNO₃ в соотношении 5 : 1 с добавлением 0.5 мл HCl, в виалах из PFA (Saville, США) по методике (Николаева и др., 2019) в микроволновой системе MWS Speed Wave (Berghof Products, Германия) в следующем режиме: 5 мин при интенсивности излучения 800 W и температуре 170°C и 40 мин при интенсивности излучения 200 W и температуре 170°C. Для этого использовали специализированную для аналитических работ азотную кислоту ультрачистого качества (Premium-Grade, ISO, Merck), тогда как фторводородная и соляная кислоты (х.ч.) проходили предварительную двойную дистилляцию через систему очистки кислот Berghof BSB-939-IR (Berghof Products, Германия). После окончания разложения, виалы помещались на нагревательную поверхность и выпаривались при температуре 70°C трижды с добавлением 1 мл HCl для растворения фторидов, образующихся при разложении проб HF. Если в осадке содержалось большое количество ОВ, его разлагали добавлением 0.5 мл HClO₄ (Suprapure, Merck) на второй и, по необходимости, на третьей стадиях выпаривания. Остаток растворяли добавлением 1 мл HCl и доводили до конечного объёма 3% HNO₃.

Содержание Li, Be, Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Tl, Pb, Bi, Th и U определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре Agilent 7500a (Agilent Technologies, США) с использованием внутреннего стандарта In, а Fe — методом атомно-абсорбционной спектрометрии на спектрометре “КВАНТ-2А” (Кортек, РФ) в лаборатории физико-геологических исследований им. А.П. Лисицына ИО РАН. Ртуть определяли на анализаторе РА-915+ с пиролитической приставкой ПИРО-915+ (Люм-экс, РФ) методом атомно-абсорбционной спектрометрии в аналитической лаборатории Института биологии внутренних вод РАН. Анализ ртути выполняли в трёхкратной повторности.

Точность результатов анализа контролировалась использованием стандартного образца Национального института стандартов и технологий (США) NIST 2702 (неорганические соединения в морских отложениях). Элементы с ошибкой измерения стандартного образца более чем на 50% от паспортного значения (Sc, Cs, Hf, Tl) исключались из дальнейшей обработки данных. Воспроизводимость метода ИСП-МС оценивалась на

основе трех повторных измерений одного образца. Хорошая воспроизводимость в пределах 10% была получена для большинства элементов, за исключением Ag, Cd, Cs, Ho, Er, Yb, Lu, W и Bi, воспроизводимость которых изменялась в пределах 10–25%.

Статистическая обработка результатов

Статистическую обработку данных осуществляли с использованием компьютерного программного обеспечения Statistica 10.0. Предварительно данные проверяли на соответствие нормальному распределению с помощью тестов Колмогорова–Смирнова (K–S test) с поправкой Лиллиефорса (Lilliefors test) и Шапиро–Уилка (W test).

Для определения зависимости между распределением химических элементов, органических соединений, гранулометрическим составом осадка и глубиной станций отбора проб применяли корреляционный анализ Пирсона.

Для группировки данных по содержанию 41 металла, As и Sb в отдельные геохимические ассоциации проводили иерархический кластерный анализ по методу Варда. Тем же методом выполнялась кластеризация исследуемых станций по схожести химического состава донных отложений. На основе выделенных кластеров проводили однофакторный дисперсионный анализ (one-way ANOVA) для оценки различия в содержании элементов в осадках между установленными группами станций. Оценка связей между исследуемыми геохимическими параметрами с выявление основных векторов их изменчивости (факторов) осуществлялась с помощью факторного анализа. Типом факторного анализа был выбран метод главных компонент с чередованием факторов “варимакс”.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Органические соединения

Основное литологическое описание осадков приведено в табл. 1. Мелководные морские осадки из губы Круглой и бухты Биофильтров были представлены мелким песком пятнистой структуры бежево-зеленых и серых оттенков. На мелководных станциях отделяющихся водоемов (лагуна Зеленого мыса и оз. Кисло-Сладкое) чаще всего встречался мелкий заиленный песок зелено-коричневых оттенков. В глубоководных частях данных водоемов, а также в озерах Трехцветном и Больших Хрусломенах, наблюдались илстые осадки (доля пелитовой фракции более 93%) черного цвета с запахом сероводорода. В большинстве осадков величина Eh колебалась в интервале отрицательных значений от –12 до –406 мВ, кроме станций на урзе воды в бухте Лобаниха (БЛ-1)

и в губе Круглой (КГ-1), где значения Eh достигали +36 и +96 мВ соответственно. В глубоководной части озер Трехцветное (ст. Т-2, Т-3), Кисло-Сладкое (ст. КС-6), Большие Хрусломены (ст. БХ-3), лагуны Зеленого мыса (ст. ЗМ-5) и бухты Лобаниха (ст. БЛ-4) были обнаружены аноксигенные условия ($Eh < 0$) также в придонных слоях толщи воды.

Содержание $C_{орг}$ изменялось в интервале 0.02–23.28%, в среднем составляя 5.33%. В отдельных прибрежных песчанистых осадках концентрации $C_{орг}$ понижались до 0.17–0.70% (рис. 1). Интервал величин был столь велик, что стандартное отклонение ($\sigma = 5.52\%$) превысило среднюю величину. Минимальная концентрация установлена в песчанистом осадке бухты Биофильтров (ст. ББ), а максимальная – в пелитовом иле оз. Большие Хрусломены (ст. БХ-2 – 23.28%), а повышенные – на ст. БХ-3 (14.57%), а также в осадках Трехцветного оз. (8.52–10.56%), и в оз. Кисло-Сладкое на ст. КС-6 (9.81%). При этом среднее содержание $C_{орг}$ для заиленных осадков составило 7.37%, значение σ было также высоким – 5.19%.

Содержание $N_{общ}$ изменялось от 0.044% в песчанистых осадках губы Круглой до 10.35% в пелитовом иле с запахом сероводорода на ст. БХ-2 в оз. Большие Хрусломены, где было установлено также максимальное содержание $C_{орг}$. Распределение концентраций $C_{орг}$ и $N_{общ}$ совпадало ($r = 0.92$). Отношение C/N является определяющим критерием для идентификации источника ОВ. Для изученных осадков отношение $C_{общ}/N_{общ}$ изменялось от 0.57 для песчанистого осадка в бухте Биофильтров до 10.35 в алевро-пелитовом иле с запахом сероводорода в осадке БХ-1 оз. Большие Хрусломены. Однако в большинстве осадков это отношение изменялось в диапазоне 4–6, что характерно для морских осадков (Jafarbad et al., 2018).

Между распределением концентраций $C_{орг}$ и $S_{общ}$ также установлена связь: $r = 0.89$. Отношение $C_{орг}/S_{общ}$ (были исключены осадки, в которых не было обнаружено $S_{общ}$) изменялось в интервале 5.62–20.3. Последнее отражает формирование осадков в бескислородных условиях придонной воды. В случае осаждения ОВ в морских условиях отношение $C_{орг}/S_{общ}$ обычно не превышает 2.8 (Resmiet et al., 2016).

Содержание АУВ в донных осадках также было высоким, и изменялось в интервале 34–3519 мкг/г (рис. 2), в среднем 829 ($\sigma = 373$) мкг/г.

Между концентрациями $C_{орг}$ и АУВ установлены высокие коэффициенты корреляции, которые для отдельных водоемов колебались в интервале от 0.80 (Кисло-Сладкое оз.) до 0.99 (бухта Лобаниха). Последнее может указывать на одинаковую природу органических соединений. На мел-

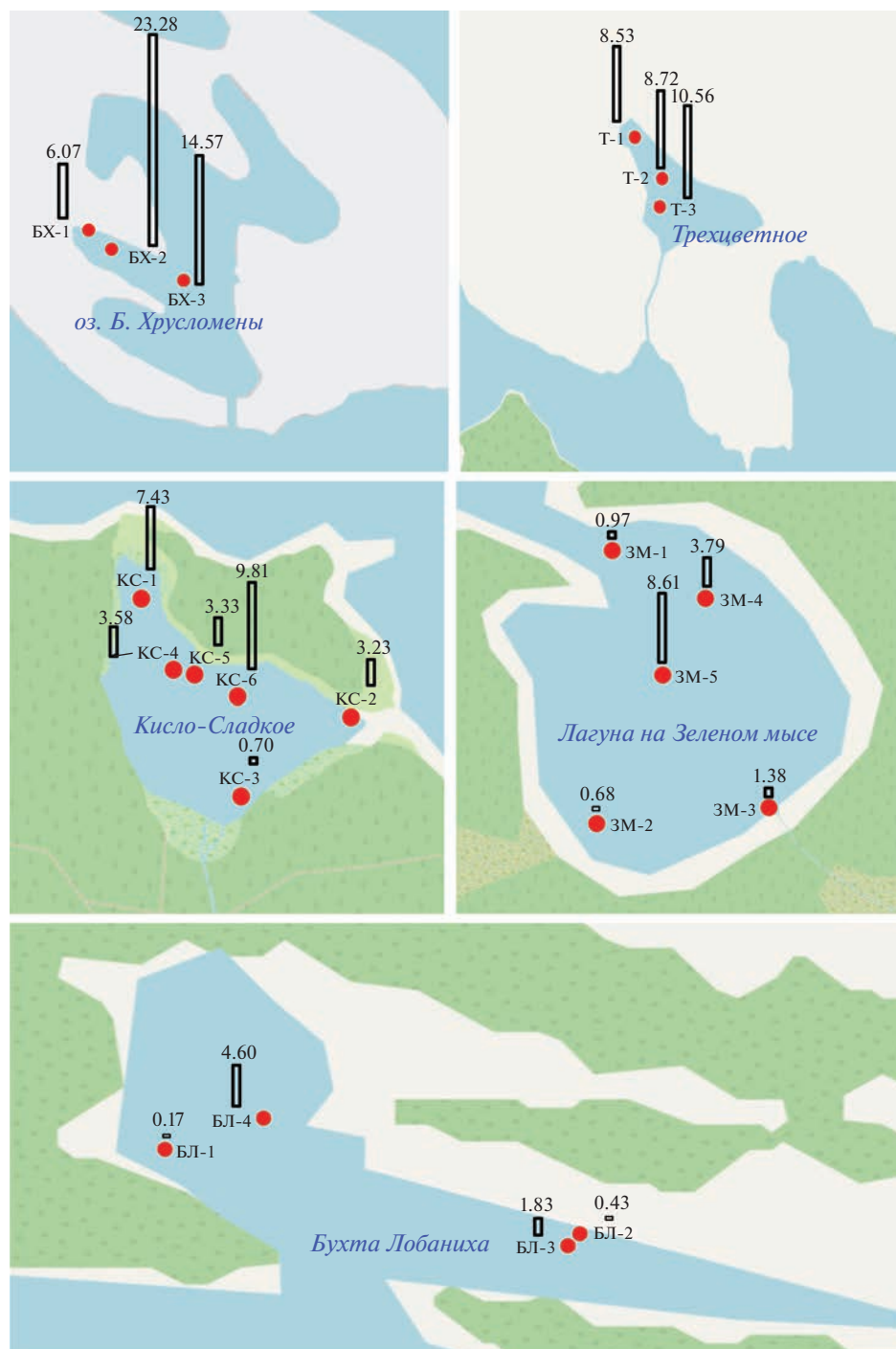


Рис. 1. Концентрации C_{org} (в %; цифры над столбцами) в донных осадках.

ководье установлено повышенное содержание АУВ в составе C_{org} , максимальное — 14.4% в бухте Биофильтров.

Во всех пробах в составе алканов доминировали высокомолекулярные гомологи, что характерно для морских осадков и, в частности, Белого моря (Немировская, 2009). Отношение низко- к высокомолекулярным соединениям (L/H) изменялось

в интервале 0.31–0.73, с максимумом в осадке ст. Т-1 (табл. 2). При этом индекс нечетности SP_i (отношение нечетных к четным гомологам в высокомолекулярной области) не превышал величины 2.01, что может указывать на низкую степень трансформации АУВ, так как в составе алканов в большей степени разлагаются низкомолекулярные и четные высокомолекулярные гомологи.

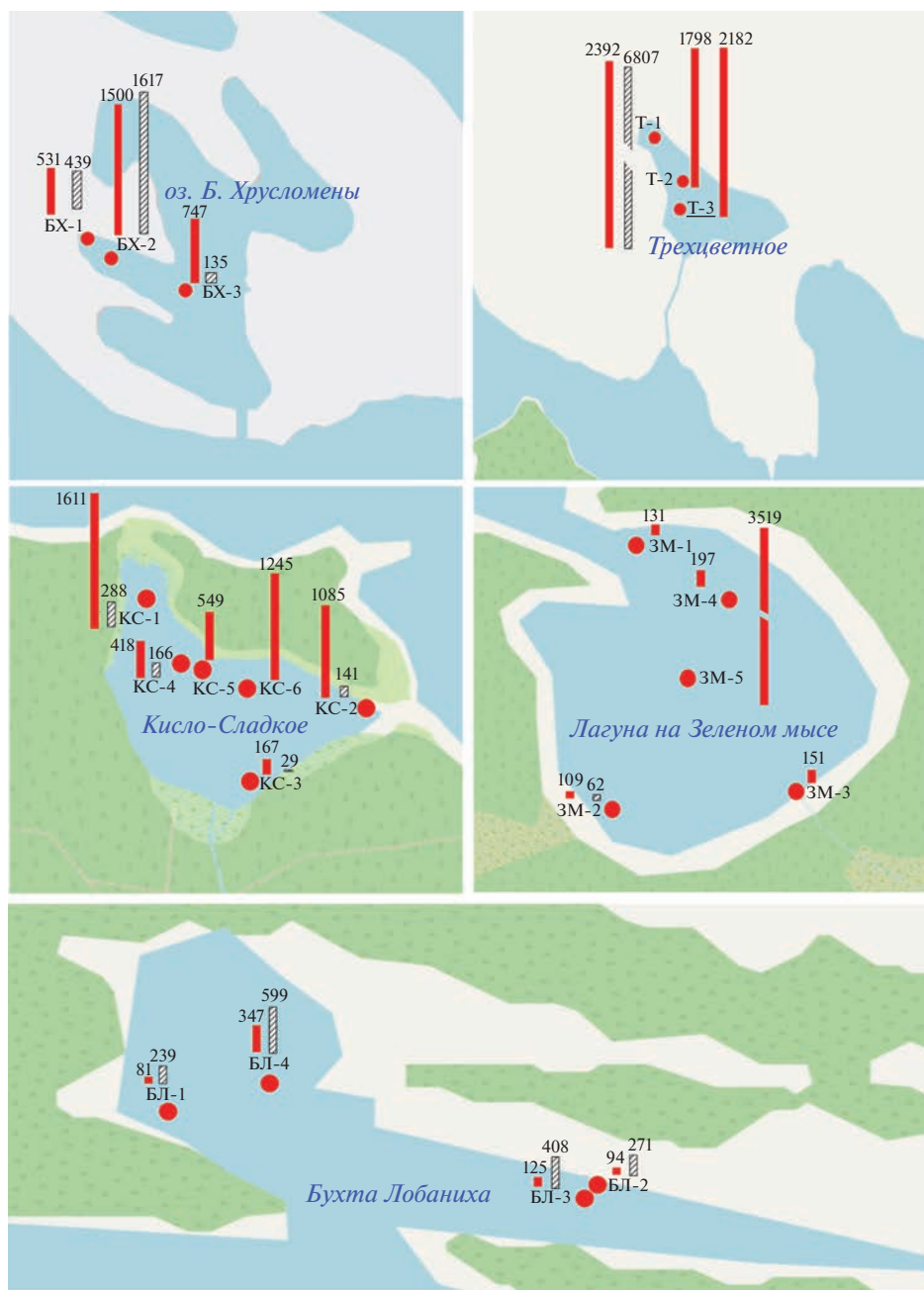


Рис. 2. Содержание алифатических (мкг/г) (темные столбцы) и полициклических ароматических углеводородов (нг/г) (заштрихованные столбцы) в верхнем слое исследуемых донных осадков.

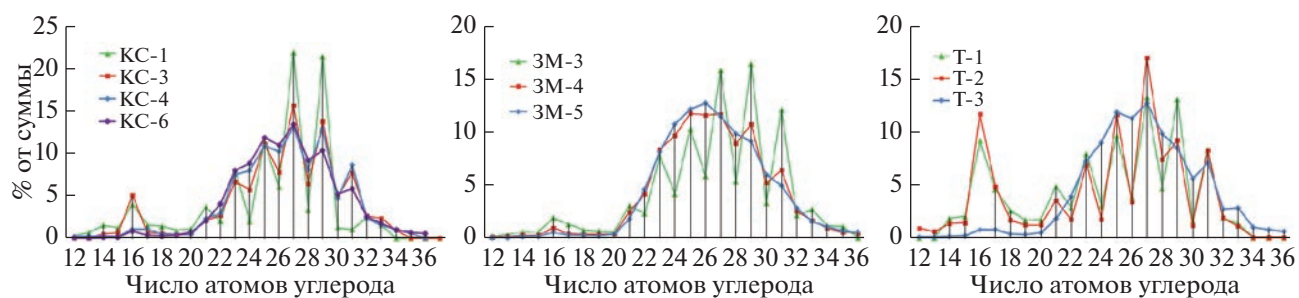


Рис. 3. Распределение *n*-алканов в ДО отдельных станций.

Таблица 2. Распределение маркеров в составе алканов донных осадков. Жирным шрифтом выделен нефтяной генезис

Станция	АУВ, мкг/г	Маркеры					
		C_{17}/C_{25}	L/H*	Paq	i-C19/i-C20	CPI**	Ki***
КС-1	1611	0.14	0.41	0.46	1.44	2.87	0.70
КС-3	167	0.06	0.35	0.45	1.45	1.61	0.79
КС-4	418	0.10	0.34	0.46	0.88	1.49	0.30
КС-6	1245	0.03	0.35	0.55	0.43	1.24	0.56
ЗМ-3	151	0.12	0.31	0.39	0.82	2.57	0.46
ЗМ-4	197	0.03	0.38	0.54	0.94	1.21	0.56
ЗМ-5	3519	0.02	0.37	0.59	0.53	1.02	0.65
Т-1	2392	0.47	0.73	0.45	1.15	2.01	0.48
Т-2	1798	0.41	0.63	0.51	1.25	1.93	0.38
Т-3	2182	0.06	0.33	0.55	0.60	1.19	0.47

* $L/H = \Sigma(C_{12}-C_{24})/\Sigma(C_{25}-C_{37})$; $Paq = (C_{23} + C_{25})/(C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31})$;** $CPI = \Sigma(\text{нечет.})/\Sigma(\text{чет.})$;*** $Ki = (i-C_{19} + i-C_{20})/(C_{17} + C_{18})$.

Последнее подтверждают также пики при $n-C_{16}$, характерные для АУВ, подвергавшиеся микробному разложению (Nishimura, Baker, 1986). Минимальная величина пика $n-C_{16}$ установлена в осадках лагуны Зеленого мыса, а максимальная – в осадках станций Т-1 и Т-2, расположенных в кутовой части оз. Трехцветного (рис. 3). Значение отношения C_{17}/C_{25} , которое в среднем составило 0.14, может указывать на незначительное влияние планктоногенных алканов. Низкие значения коэффициента изопреноидности ($Ki = \Sigma i-C_{19} + i-C_{20}/\Sigma C_{17} + C_{18}$), которые изменялись в интервале 0.30–0.79, также подтверждают слабую трансформацию алканов.

В отдельных осадках наблюдалось плавное распределение алканов в высокомолекулярной области, и значения CPI были близки к 1 (пробы: КС-6 – 1.24, ЗМ-4 – 1.21, ЗМ-5 – 1.02, Т-3 – 1.19), что характерно для нефтяных алканов (Немировская, 2013). При этом на ст. КС-6 и ЗМ-5 фитан доминировал над пристаном, что также может свидетельствовать в пользу нефтяного происхождения АУВ, а на станциях Т-1 и Т-2 наоборот пристан доминировал над фитаном, так как их отношение >1 (1.15, 1.25).

Концентрации ПАУ в донных осадках изменялись от значения предела обнаружения до 1617 нг/г, с максимумом в пелитовом иле на ст. Т-1, оз. Трехцветного. Между распределением АУВ и ПАУ наблюдалась значимая корреляция ($r = 0.75$, $n = 14$), тогда как связь между распределением $C_{орг}$ и ПАУ слабее ($r = 0.32$). В составе ПАУ (метод ВЭЖХ) доминирует нафталин (рис. 4), что является довольно неожиданным, так как в процессе седиментации этот арен наиболее легко разлагается (Tolosa et al., 2004). Видимо нафталины обра-

зуются непосредственно в осадках, что подтверждают более низкое содержание метилированных гомологов и довольно низкая концентрация фенантрена – основного полиарена в природных объектах (Ровинский и др., 1988). Высокомолекулярные полиарены в осадках практически отсутствовали.

Микроэлементы

Содержание 41 металлов и 2 металлоидов (As и Sb) в осадках отделяющихся водоемов Белого моря представлено в табл. 3. С помощью корреляционного и кластерного анализов выделено две основные геохимические ассоциации, объединенные схожими признаками распределения в осадках отделяющихся водоемов Белого моря (рис. 5; табл. 1S). К особенностям первого кластера относится положительная достоверная связь с глубиной станций и долей пелитового материала в осадке. Эта группа элементов подразделяется на три подгруппы. В одной из подгрупп (1.2) объединяются Cu, Hg, Mo, Cd, и U, которые обладают наиболее сильной корреляционной зависимостью (как правило $r > 0.8$, при $p < 0.01$) с $S_{общ}$, $C_{орг}$, $N_{общ}$ и АУВ.

Другая подгруппа (1.1.) (Li, Ni, Zn, As, Sb, и Σ ПАУ) характеризуется в основном умеренной корреляцией ($0.3 < r < 0.7$, при $p < 0.01$) с $S_{общ}$, $C_{орг}$, $N_{общ}$ и гранулометрическим составом осадка. Исключение представляет Zn, который, несмотря на проявление корреляционной связи с элементами данного кластера, не показывает корреляционную связь с распределением биогенных компонентов и гранулометрическим составом осадка. Более того, для Zn существует зависимость с некоторыми элементами литофильного типа, на-

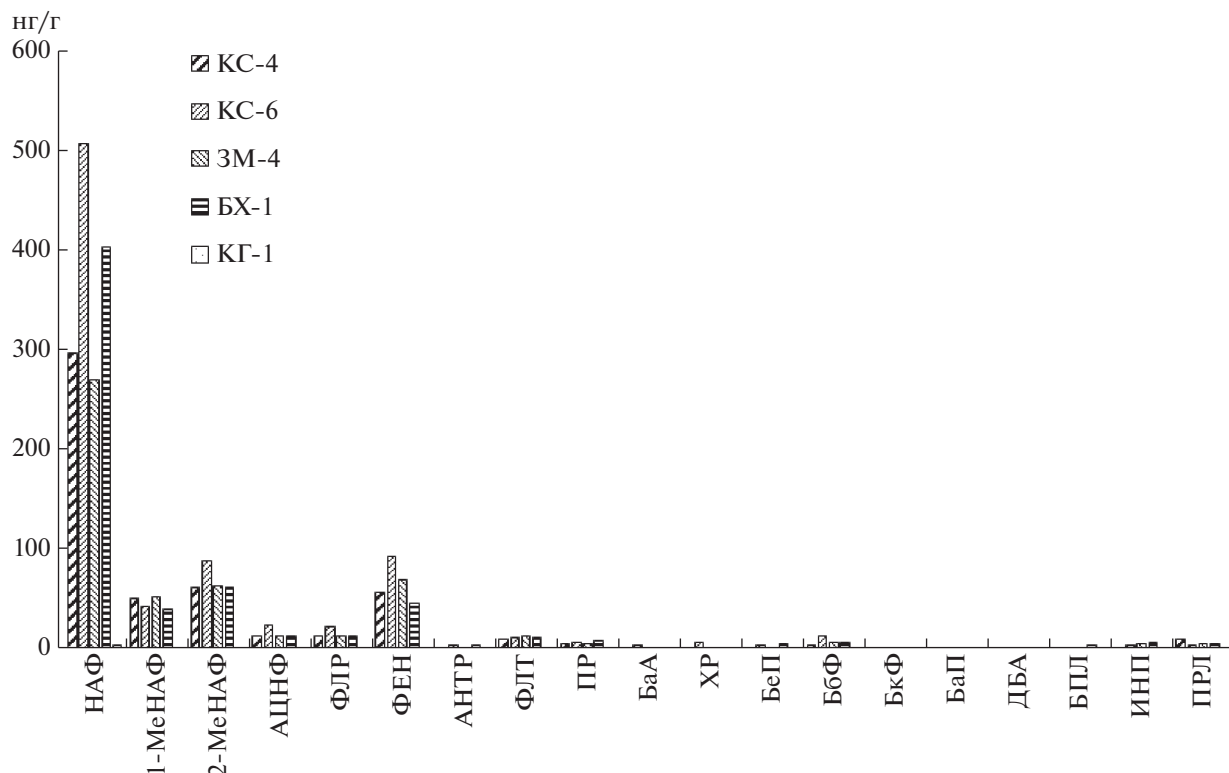


Рис. 4. Состав ПАУ в донных осадках отдельных станций.

пример с Al ($r = 0.6$, при $p < 0.01$). Обособленную ветвь кластерного анализа занимает Rb, который показывает только умеренную корреляционную связь с перечисленными выше элементами (как правило, $r = 0.3-0.5$, при $p < 0.01$).

Третья подгруппа элементов (1.3) объединяет в себе La и некоторые легкие редкоземельные элементы (Ce, Pr, Nd, Sm), а также Pb и Th, которые характеризуются парной корреляционной связью друг с другом. Эти металлы также обладают умеренной и сильной корреляционной связью с глубиной станций, долей пелитового материала в осадке, содержанием биогенных компонентов (табл. 1S).

Во втором кластере объединяются преимущественно элементы с выраженными литофильными свойствами, которые также подразделяется на три подгруппы. Одна из подгрупп (2.2) объединяет Al, Ti, Mn, Ga, Sr, Zr, Nb, Ba, т.е. представлена наиболее литофильными металлами, которые отличаются умеренной и сильной положительной корреляционной связью с содержанием алевритового и песчаного материала (табл. 1S).

Другая подгруппа (2.3) данного кластера включает Y и редкоземельные элементы Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu, для которых связь с гранулометрическим составом осадка прослеживается слабо ($r < 0.5$, при $p < 0.01$). Еще одна подгруппа (2.1) включает металлы, связанные с Fe (Be, Cr, V, Co и

более обособленно Ag и Bi). При этом для Fe и Ag не наблюдаются зависимости от гранулометрического состава осадка ($-0.3 < r < 0.3$, при $p < 0.01$).

С помощью факторного анализа выделено шесть групп, объясняющих 88.5% общей изменчивости исследуемых параметров. Первый фактор (39.6% дисперсии данных) показывает влияние положительной факторной нагрузки на $S_{орг}$, $S_{общ}$, долю пелитовой фракции, и микроэлементы Ni, Cu, Mo, Cd, Hg, Th и U (рис. 6). Также выделяется воздействие сильной отрицательной нагрузки данного фактора на Sr, долю песчаной фракции и умеренной нагрузки на Al, Ti, Mn, Ga, Zr, Nb и Ba. Антагонизм распределения факторной нагрузки между элементами, связанными с пелитовыми осадками, обогащенными серой и углеродом, и литофильными элементами и песчаной долей осадка показывает сильное влияние гранулометрического состава на изменчивость химических элементов в исследуемых осадках.

Значительная доля общей дисперсии данных (25.1%) связана с распределением легкой подгруппы PЗЭ, Pb и Th (фактор 2). Третий фактор (11.2%) оказывает сильное воздействие на содержание Be, V, Cr, Fe, Co, Ga и Ag, т.е. данный фактор влияет на вариативность литофильных элементов, в меньшей степени зависящих от гранулометрического состава осадка. Оставшиеся три компонента (4, 5 и 6), описывающие общую дис-

Таблица 3. Содержание Al, Ti, Fe (%) и микроэлементов (мкг/г) в осадках отделившихся водоемов Белого моря

Элемент	Станция																			
	Лагуна Зеленого мыса										Бухта Лобаниха									
	ЗМ-1					ЗМ-2					ЗМ-3					ЗМ-4				
	ЗМ-1	ЗМ-2	ЗМ-3	ЗМ-4	ЗМ-5	ББ	КГ-1	БЛ-1	БЛ-3	БЛ-4	КС-1	КС-2	КС-3	КС-4	КС-5	КС-6	Т-1	Т-2	Т-3	Оз. Б. Хрустломены
Li	8.2	10.5	8.1	8.8	18.2	6.4	8.8	9.3	12.9	23.7	10.9	9.3	7.4	10.1	19.2	10.4	20.0	17.3	16.8	16.0
Be	0.95	1.14	0.66	0.75	0.62	0.93	1.03	0.71	1.16	1.56	0.60	0.66	0.85	0.81	0.84	0.42	0.71	0.58	1.11	0.94
Al	5.5	6.0	4.0	3.4	3.5	6.4	7.5	7.2	6.8	6.3	3.4	4.5	4.7	4.4	6.8	2.7	4.1	3.1	3.2	6.1
Ti	0.32	0.39	0.32	0.28	0.23	0.45	0.50	0.28	0.26	0.39	0.19	0.18	0.41	0.24	0.33	0.14	0.21	0.18	0.18	0.23
V	47	62	52	53	63	69	61	43	27	54	96	46	44	65	54	73	40	57	54	51
Cr	66	88	68	70	68	98	93	71	75	125	56	58	90	70	94	46	67	71	51	83
Mn	340	386	275	191	248	643	649	390	342	420	200	258	386	240	422	178	268	259	221	323
Fe	1.7	2.4	2.1	1.8	2.8	2.6	2.6	1.9	1.9	2.7	1.5	1.5	2.2	1.7	2.4	1.4	2.2	2.4	2.6	1.9
Co	9.3	10.9	8.7	8.1	8.2	11.8	11.2	8.2	8.7	13.6	8.3	7.9	10.1	8.2	11.7	6.1	11.0	11.1	12.8	9.4
Ni	31	37	32	33	37	37	31	27	31	55	40	32	32	33	45	31	50	38	39	44
Cu	14.2	6.3	5.2	16.0	27.3	5.3	1.2	7.7	9.0	31.3	27.6	19.5	5.1	22.1	28.5	27.0	25.6	28.4	30.0	18.2
Zn	97	101	41	45	112	93	120	126	108	126	79	79	81	80	140	90	100	95	94	105
Ga	13.2	16.0	13.0	11.3	9.7	14.5	16.8	14.8	14.2	17.8	8.7	10.3	13.1	10.6	15.1	6.6	10.1	8.6	7.9	13.3
As	2.4	3.5	4.1	8.1	4.8	0.7	1.8	2.0	5.7	20.3	5.0	4.5	1.1	4.2	5.7	9.0	4.1	4.1	3.4	3.2
Rb	19	18	23	16	39	19	27	26	5.7	34	34	22	14	17	25	49	22	38	35	34
Sr	324	297	208	153	181	248	380	292	279	212	145	178	180	155	268	158	115	123	119	225
Y	8.4	15.0	11.7	8.4	12.4	16.9	21.3	10.8	10.0	14.4	9.9	8.3	17.3	8.6	13.5	10.8	17.5	10.8	12.5	13.0
Zr	77	159	72	88	46	302	239	152	82	98	49	39	164	76	89	30	44	31	33	69
Nb	6.3	7.4	6.6	5.4	4.7	8.6	10.3	4.9	4.8	8.0	3.9	3.0	18.8	5.0	6.6	2.9	4.6	4.0	4.2	4.3
Mo	0.7	1.7	1.5	1.6	36.4	0.5	0.6	0.6	0.7	2.6	15.5	4.1	2.2	9.3	11.5	42.6	3.6	10.6	10.0	2.8
Ag	0.06	0.11	0.10	0.18	0.14	0.20	0.10	0.10	0.13	0.34	0.16	0.05	0.08	0.12	0.07	0.16	0.10	0.08	0.12	0.01
Cd	0.16	0.27	0.23	0.22	0.81	0.26	0.21	0.11	0.17	0.42	0.76	0.33	0.25	0.37	0.39	0.68	0.31	0.33	0.35	0.20
Sb	0.12	0.12	0.14	0.21	0.08	0.00	0.06	0.07	0.15	0.18	0.23	0.06	0.05	0.18	0.21	0.15	0.28	0.05	0.02	0.15
Ba	490	551	330	269	391	361	571	477	476	439	230	293	292	308	530	212	254	194	197	363
La	20	31	27	17	34	11	38	20	20	28	23	13	16	17	30	28	37	26	27	29
Ce	41	65	59	37	68	25	85	38	41	50	48	23	35	34	63	58	77	57	60	58
Pr	5.5	8.9	7.1	4.7	8.5	3.5	10.8	4.9	5.2	7.3	6.1	3.7	4.9	4.1	7.6	7.6	10.0	6.9	7.3	7.6
Nd	22	37	29	19	34	15	45	20	22	29	25	15	21	17	30	31	40	27	27	30
Sm	3.17	5.13	5.30	3.64	5.32	3.07	7.33	3.21	3.47	4.99	3.65	2.70	4.30	2.69	4.98	4.47	5.71	4.25	4.55	4.79
Eu	0.89	1.56	1.18	0.69	1.24	0.95	2.04	0.96	0.87	1.15	0.76	0.52	1.06	0.68	1.01	0.77	1.31	0.77	0.83	1.09
Gd	2.81	5.08	3.85	2.38	4.18	3.18	6.27	2.93	2.77	4.02	3.69	2.28	4.22	2.77	3.59	3.70	5.90	3.57	3.23	3.95
Tb	0.31	0.54	0.42	0.31	0.45	0.52	0.82	0.38	0.43	0.57	0.33	0.27	0.48	0.28	0.48	0.40	0.62	0.44	0.44	0.50
Dy	1.75	3.19	2.50	1.50	2.06	3.52	4.71	2.04	2.09	2.75	1.88	1.45	3.17	1.62	2.61	2.10	2.96	2.02	2.22	2.59
Ho	0.36	0.52	0.41	0.31	0.47	0.59	0.78	0.41	0.43	0.50	0.33	0.28	0.62	0.29	0.45	0.41	0.52	0.36	0.39	0.40
Er	1.02	1.46	1.14	1.12	1.20	1.80	2.61	1.28	1.09	1.64	1.15	0.99	2.00	1.04	1.61	1.03	2.07	1.19	1.08	1.52
Tm	0.10	0.20	0.14	0.14	0.15	0.28	0.36	0.14	0.15	0.21	0.15	0.10	0.26	0.15	0.18	0.12	0.24	0.14	0.17	0.20
Yb	0.65	1.15	1.19	0.77	0.97	1.90	2.25	1.17	0.93	1.57	0.73	0.78	2.03	0.83	1.18	0.67	1.51	0.97	0.97	1.34
Lu	0.11	0.18	0.12	0.10	0.09	0.28	0.33	0.16	0.11	0.19	0.11	0.10	0.21	0.09	0.14	0.08	0.18	0.11	0.11	0.17
Hg	0.02	0.03	0.05	0.07	0.59	0.02	0.02	0.01	0.03	0.12	0.12	0.08	0.02	0.07	0.11	0.18	0.23	0.39	0.44	0.13
Pb	9.1	10.3	7.8	6.7	7.4	6.0	10.0	8.0	9.3	13.3	11.4	6.9	7.8	6.6	9.5	9.0	10.3	10.2	13.2	10.5
Bi	0.02	0.07	0.09	0.06	0.07	0.09	0.12	0.02	0.07	0.16	0.10	0.05	0.12	0.07	0.07	0.07	0.04	0.10	0.09	0.03
Th	2.66	4.06	3.56	3.56	6.75	1.88	3.98	2.49	3.70	6.73	4.10	2.36	2.79	3.62	6.28	4.88	7.31	5.56	5.76	5.66
U	0.96	1.46	1.50	1.87	4.80	1.17	1.51	0.80	1.29	4.17	6.42	2.81	1.49	3.63	6.05	8.07	5.37	2.36	2.10	3.53

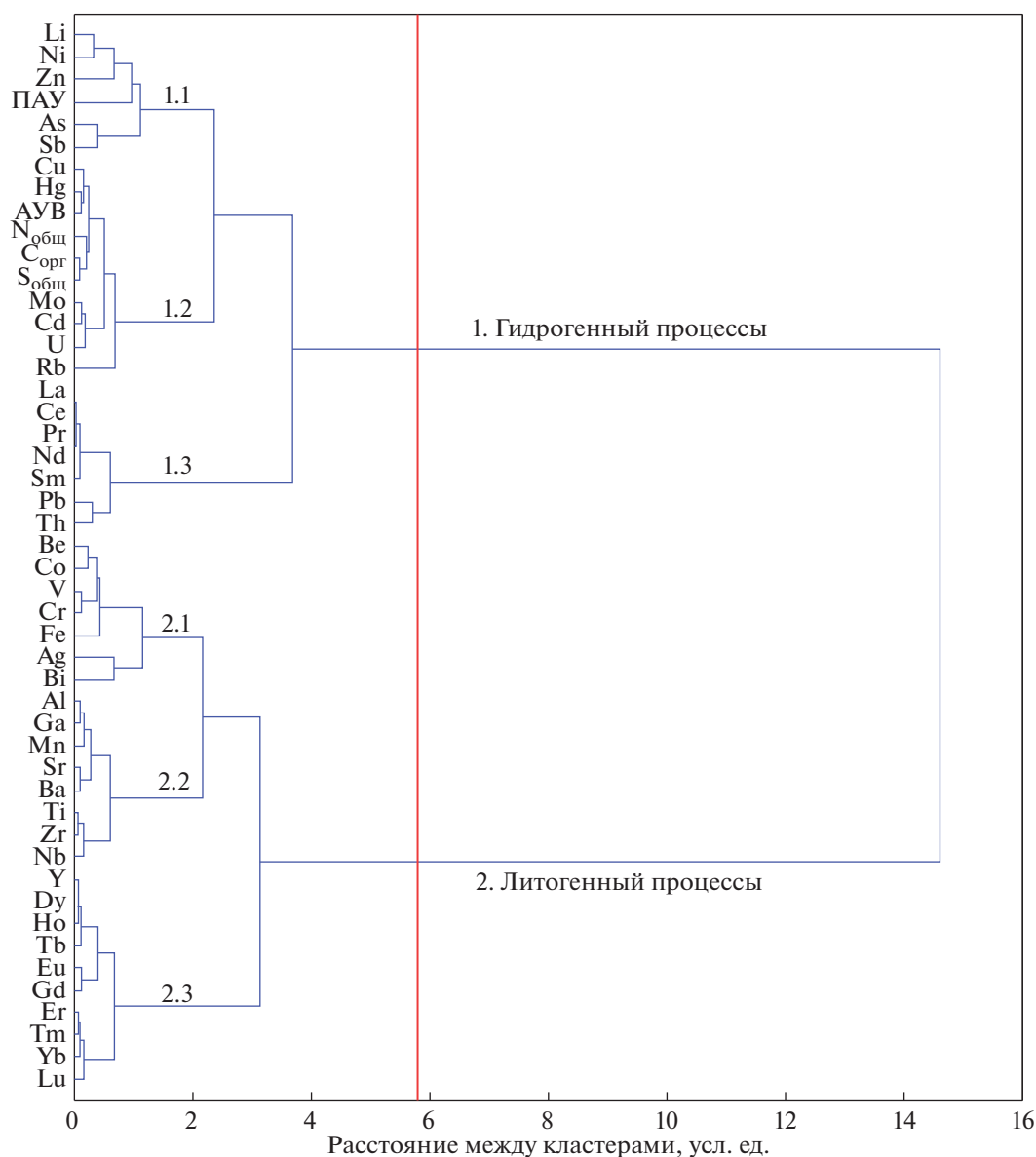


Рис. 5. Группировка химических элементов и органических соединений ($C_{орг}$, $S_{общ}$, $N_{общ}$, АУВ и ПАУ) в донных осадках отделяющихся водоемов Белого моря.

персию данных от 3 до 6%, связанны с распределением Zn, Y с РЗЭ тяжелой подгруппы и Bi, соответственно.

Для выделения особенностей пространственного распределения микроэлементов в исследуемых водоемах весь массив станций также был упрощен методом кластерного анализа (рис. 7). В итоге исследуемые станции образовали два основных кластера. Первый кластер объединяет все станции озер Трехцветное и Кисло-Сладкое (за исключением ст. КС-5), которые считаются полностью или практически полностью отделившимися от Белого моря, а также глубоководные станции оз. Большие Хрусломены (БХ-2, БХ-3) и лагуны Зеленого мыса (ЗМ-3, ЗМ-4, ЗМ-5).

Второй кластер включает станции морских бухт, за исключением ст. КС-5, взятой в соленой аэробной зоне на глубине 2.5 м в оз. Кисло-Сладком, и прибрежные неглубоководные станции отделяющихся водоемов ЗМ-1, ЗМ-2, БХ-1.

После разделения исследуемых станций на два кластера был проведен однофакторный дисперсионный анализ (one-way ANOVA), позволивший определить различия в содержании химических элементов между мористыми участками (станциями) и водоемами, отделившимися от Белого моря (табл. 4). В результате было установлено, что распределение Li, V, Fe, Ni, As, Rb, Y, Nb, Ag, Sb, La и всех РЗЭ, кроме Lu, а также Pb, Bi и Th в донных осадках не имеют достоверных различий

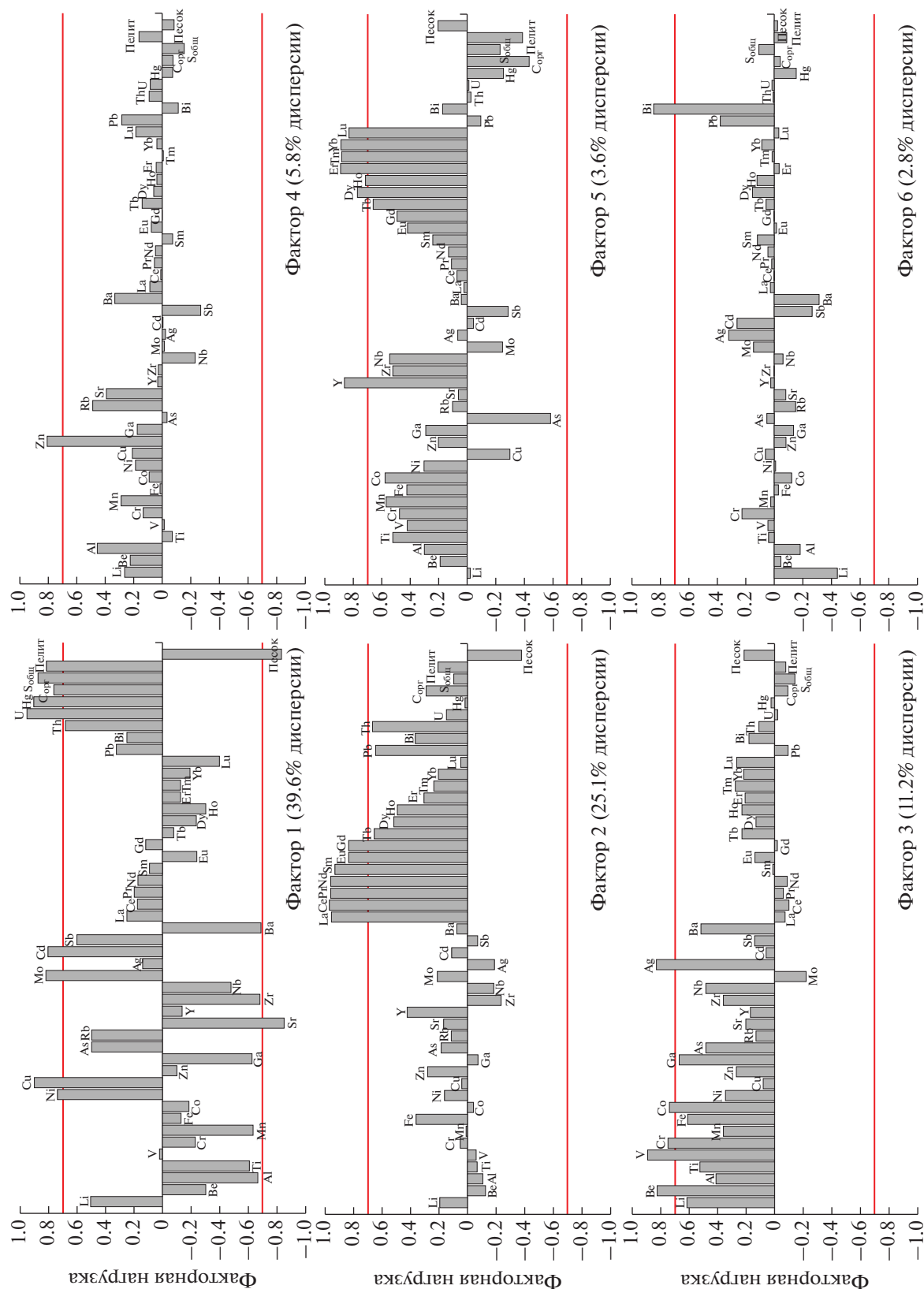


Рис. 6. Распределение факторной нагрузки, воздействующей на исследуемые переменные для шести факторов. Прямой линией выделена значимая факторная нагрузка (больше 0.7).

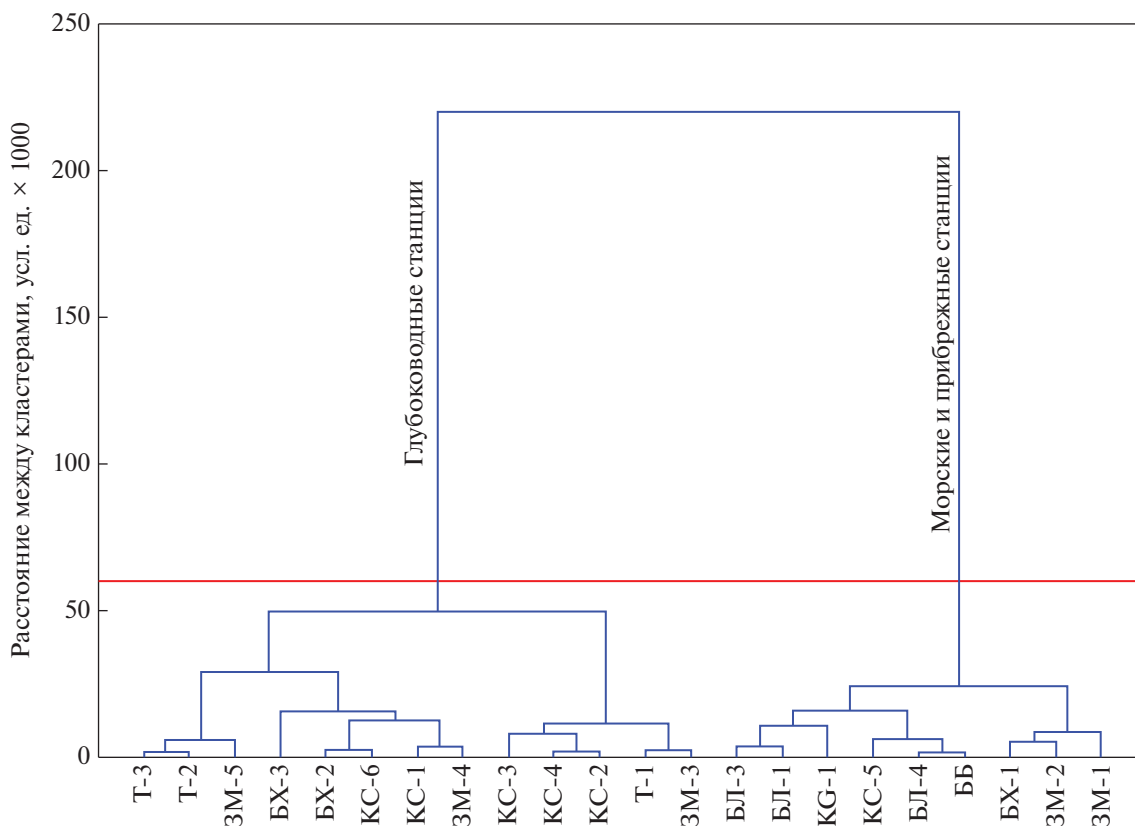


Рис. 7. Группировка станций по содержанию металлов в отложениях отделяющихся водоемов Белого моря.

между двумя категориями исследуемых водоемов. Осадки отделившихся озер (Трехцветное, Кисло-Сладкое), и других глубоководных участков водоемов (кластер 1) отличаются от осадков мористых районов (кластер 2) статистически значимой обогащенностью биогенными компонентами ($S_{\text{общ}}$, $S_{\text{орг}}$, $N_{\text{общ}}$) и рядом микроэлементов — Cu, Mo, Cd, Hg и U. Напротив, осадки морских бухт и прибрежных станций некоторых отделяющихся водоемов характеризуются обогащением Be, Al, Ti, Cr, Mn, Co, Zn, Ga, Sr, Zr, Ba и Lu.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Несмотря на низкие арктические температуры в отделяющихся озерах образуется большое количество органических соединений. При этом наблюдаются связи в их распределении с высокими коэффициентами корреляции. Эвтрофирование вод озер в значительной степени обусловлено естественными природными процессами и прежде всего их взаимодействием с морем. Полученные нами данные по содержанию $S_{\text{орг}}$ и УВ оказались близкими к результатам 2015, когда в отделяющихся озерах губы Ругозерской (Верхнем Ершовском и Кисло-Сладком) концентрации $S_{\text{орг}}$ в осадках изменялись от 4.95 до 8.70%, а АУВ — до-

стигали 151 мкг/г (Немировская, 2017). Необходимо отметить, что в открытых районах Канда-лакшского залива концентрации $S_{\text{орг}}$ были гораздо ниже и в среднем составляли около 2% (Беляев, 2015), а в открытых районах Белого моря редко превышали 1.5% (Немировская, 2009).

Исследование донных осадков губы Ругозерской Кандалакшского залива ранее показало, что состав *n*-алканов также имел бимодальное распределение гомологов (Беляев, 2015). В низкомолекулярной области доминировали автохтонные в основном микробиальные алканы (*n*-C₁₄–C₁₈), вклад планктоногенных (*n*-C₁₇) был значительно меньше. В высокомолекулярной области повышена концентрация нечетных аллохтонных гомологов — *n*-C₂₅–C₃₁, тогда как значения СРІ колебались в интервале 9.6–11.9, и были значительно выше, чем в исследуемых нами озерах (максимальное значение СРІ = 2.87, табл. 2). Все это может указывать на более высокую степень трансформации АУВ в осадках губы Ругозерской (Беляев, 2015) по сравнению с исследуемыми нами осадками отделяющихся озер.

Аномальный нефтяной состав высокомолекулярных алканов в отдельных пробах требует дополнительных исследований. Возможно, он обусловлен авариями на Беломорской нефтебазе, когда

Таблица 4. Результаты однофакторного дисперсионного анализа (one-way ANOVA), показывающие различия в содержании химических элементов в осадках между глубоководными станциями отделяющихся водоемов и морскими/прибрежными станциями. Жирным шрифтом показаны достоверные различия

Элемент	Отношение дисперсий (F)	Вероятность (p)	Элемент	Отношение дисперсий (F)	Вероятность (p)
Li	0.14	0.709	Ba	46.2	0.000001
Be	14.1	0.0013	La	0.09	0.77
Al	87.7	0.00000001	Ce	0.13	0.72
Sc	18.7	0.0003	Pr	0.04	0.84
Ti	12.2	0.0023	Nd	0.02	0.88
Cr	14.9	0.0010	Sm	0.01	0.94
Mn	33.0	0.00001	Eu	2.83	0.11
Fe	2.0	0.178	Gd	0.01	0.91
Co	4.8	0.041	Tb	3.00	0.10
Ni	0.01	0.910	Dy	4.03	0.06
Cu	4.4	0.048	Ho	4.07	0.06
Zn	14.1	0.0012	Er	3.51	0.08
Ga	39.6	0.000004	Tm	2.99	0.10
As	0.84	0.370	Yb	3.26	0.09
Rb	0.86	0.366	Lu	11.10	0.00
Sr	56.3	0.0000003	Tl	2.07	0.17
Y	2.0	0.171	Pb	0.03	0.87
Zr	16.4	0.001	Bi	0.80	0.38
Nb	4.2	0.054	Th	1.06	0.32
Mo	14.3	0.001	U	4.66	0.04
Ag	0.30	0.593	Hg	9.93	0.01
Cd	8.8	0.008	S _{tot}	21.13	0.0002
Sb	0.66	0.427	C _{org}	11.11	0.003
Cs	0.02	0.881	N _{tot}	12.42	0.002

пострадала территория Кандалакшского государственного природного заповедника (о. Олений). Авария произошла из-за прорыва в море грунтовых вод, перемешанных с нефтепродуктами. Они скопились под землей за много лет эксплуатации первой сливной эстакады, не оборудованной сооружениями, защищающими почву от попадания топлива (<http://www.bellona.ru>). Пробуренные скважины так и не смогли обнаружить подземную линзу, из которой сочилась нефть. Возможный приток вод под дном этих озер (Краснова, 2021б) видимо может приводить к поступлению нефти в осадки.

Необходимо отметить, что и в суровых климатических условиях Антарктиды в прибрежных районах также происходит образование меромиктических озер с высокими концентрациями C_{орг} и УВ (Немировская, 2017). Проводимые нами многолетние исследования на меромиктическом оз. Степпед, расположенном между китайской

станцией Зонг-Шан и российской станцией Прогресс, показали, что экологическое состояние озера зависит от заплеска соленых вод из залива Приудс. Осадки озера, также состоящие из детрита и остатков водорослей, имели черный цвет, пахли сероводородом и содержали большое количество органических соединений: C_{орг} – 18.2%, УВ – 265 мкг/г сухого веса, а ПАУ – всего 48 нг/г, так как полиарены в морской среде образуются в меньшей степени по сравнению с АУВ. В составе алканов осадков преобладали легкие гомологи источником формирования которых были продукты разложения отмерших водорослей, скапливающихся на дне.

Антропогенным источником металлов в данной части Кандалакшского залива может считаться атмосферный перенос из металлургических предприятий Кольского полуострова (Shevchenko et al., 2003). В частицах аэрозольного материала, собранного над территорией Кандалакшского залива, ра-

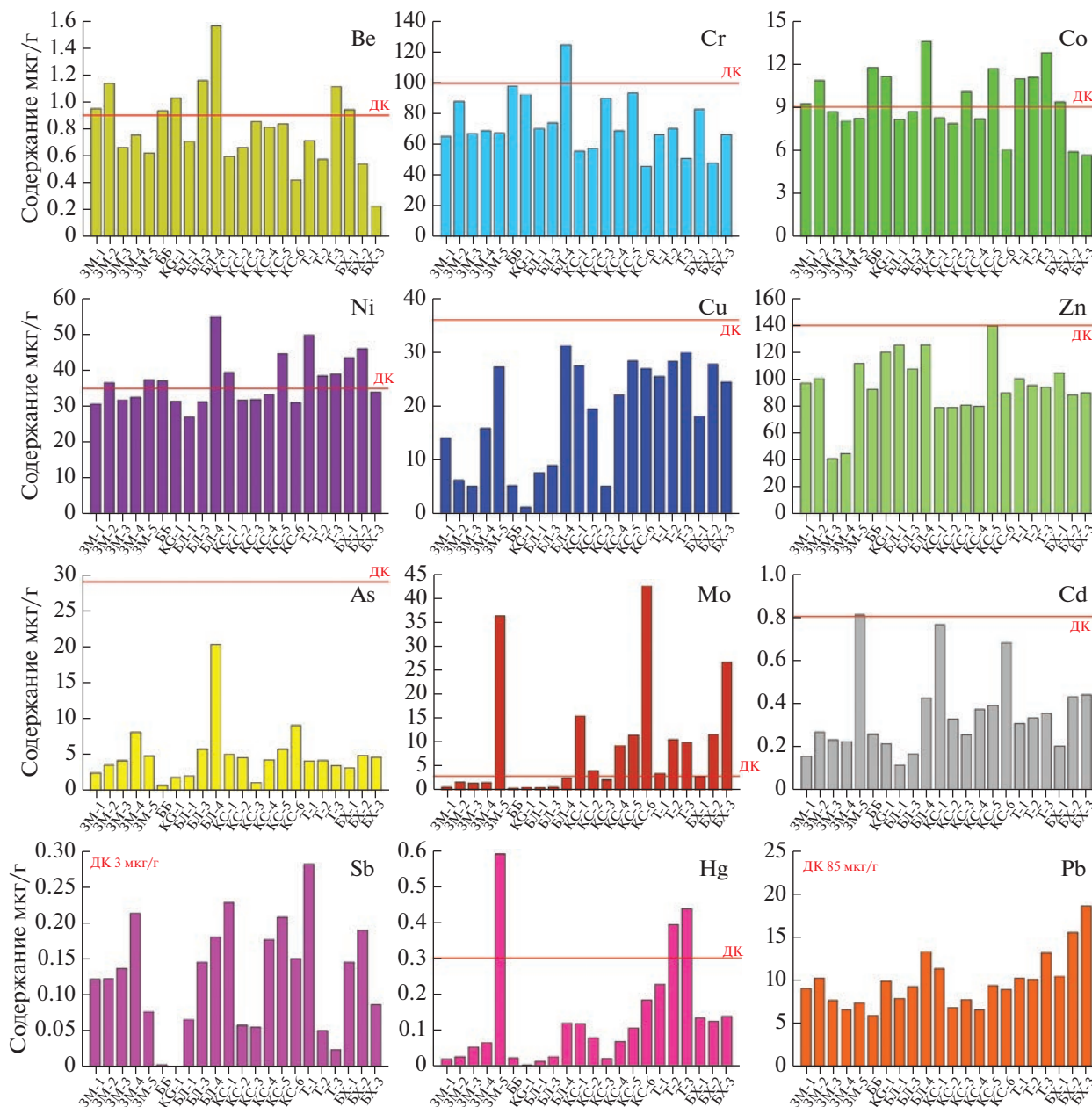


Рис. 8. Распределение Be, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Sb, Hg и Pb в поверхностном слое донных отложений отделяющихся водоемов Белого моря. Линией показан уровень допустимой концентраций для данных элементов согласно (Warmer, van Dokkum, 2001).

нее наблюдалось обогащение Cu, Ni, Cd, Sb, W, Bi, Pb и U (Стародымова и др., 2016).

Для оценки уровней загрязненности донных осадков исследуемых водоемов тяжелыми металлами и As, их концентрации сравнили с нормативными допустимыми концентрациями (ДК), приведенными в “голландских листах” (Warmer, van Dokkum, 2001). Содержания Cu, Zn, As, Cd, Sb и Pb на всех станциях в исследуемых водоемах оказалось ниже значения ДК (рис. 8). На глубоководной станции бухты Лобаниха (БЛ-4) обнару-

жено превышение ДК по Be, Cr, Co и Ni в 1.7, 1.3, 1.5 и 1.6 раз соответственно. В целом для Be, Co и Ni в большинстве случаев содержание в осадках соответствует или немного превышает уровень ДК. На глубоководных станциях лагуны Зеленого мыса (ЗМ-5) и оз. Трехцветного (Т-2, Т-3) найдено высокое содержание Hg, превышающее до 2 раз уровень ДК. Тогда как содержание Mo в осадках, формирующихся в анаэробных частях водоемов (станции ЗМ-5, БЛ-4, КС-6, Т-2, Т-3, БХ-3) превышает уровень ДК в 3–14 раз.

Повышение содержаний тяжелых металлов (в первую очередь, халькофильных) в донных отложениях при анаэробных условиях связано с образованием и осаждением нерастворимых сульфидов этих металлов. При этом сульфид-анион образуется в результате биохимической реакции восстановления сульфатной серы (анион SO_4^{2-}) сульфат-редуцирующими бактериями, которые таким образом извлекают кислород для своей жизнедеятельности. Резкое уменьшение скорости деструкции (окисления) ОВ в восстановительных условиях приводит к накоплению $\text{C}_{\text{орг}}$ в анаэробной зоне донных осадков (Папина, 2004).

Отдельного обсуждения заслуживает обнаружение аномально высоких уровней содержания Hg и Mo: до 0.52 мкг/г на глубоководной ст. 3М-5 лагуны Зеленого мыса и 42.6 мкг/г на ст. КС-6 оз. Кисло-Сладкого соответственно. На этих станциях также обнаружен аномальный состав алканов. Необходимо отметить, что донные отложения Белого моря характеризуются невысоким содержанием ртути: 0.006–0.095 мкг/г (Федоров и др., 2013). Даже для осадков устьевой части Северной Двины, где в качестве источника антропогенной ртути выступают предприятия Архангельска, в том числе целлюлозно-бумажный комбинат, содержание ртути немного ниже (0.02–0.4 мкг/г) (Федоров и др., 2011), чем в исследуемых водоемах. При этом максимальные значения также зафиксированы в пелитовых осадках, характеризующихся ростом ОВ и общего сероводорода. Содержание Mo в поверхностных осадках различных районов Белого моря изменялось в пределах от 0.18 до 7.78 мкг/г (Маслов и др., 2014).

В глубоководных осадках отделяющихся водоемов Белого моря нахождение Hg и Mo может быть связано с природным процессом выпадения этих металлов в сульфидной форме при реакции с H_2S . Поэтому между распределением $\text{S}_{\text{общ}}$, Hg и Mo наблюдались связи с высокими значениями коэффициентов корреляции: $r_{\text{S}_{\text{общ}}-\text{Hg}} = 0.84$, $r_{\text{S}_{\text{общ}}-\text{Mo}} = 0.83$, при $p < 0.01$. По данным (Morse, Luther, 1999) наибольшая степень реакционной способности к взаимодействию с пиритом в восстановленных осадках отмечается для Hg и Mo, которые возглавляют ряд среди микроэлементов: $\text{Hg} > \text{As} = \text{Mo} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Ni} \geq \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cr} > \text{Pb} = \text{Cd}$. Поэтому только для Hg и Mo выявлено большее обогащение (в сравнении с ДК) в исследуемых осадках.

Корреляционная зависимость с распределением биогенных компонентов, макроэлементов-индикаторов литогенного вещества (Al и Ti) и гранулометрических фракций осадка определяет механизмы аккумуляции металлов в исследуемых отложениях, которые связаны либо с гидрогенными, либо с литогенными процессами (рис. 5).

Песчанистые осадки водоемов, находящихся на начальной стадии отделения от Кандалакшского залива, обогащены преимущественно литофильными металлами Be, Al, Ti, Cr, Mn, Co, Zn, Ga, Sr, Zr, Ba и Lu. Тогда как заиленные осадки полностью или практически полностью отделившихся водоемов (оз. Трехцветное, Кисло-Сладкое) характеризуются обогащением Cu, Cd, Mo, Hg и U. Известно, что в аноксигенных условиях катионы Cu^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} взаимодействуют с сероводородом (H_2S) или пиритом (FeS), образуя слабо растворимые сульфиды (Morse, Luther, 1999; Папина, 2001). Повышенное содержание Cu и Cd в анаэробной части исследуемых водоемов, богатых ОВ, также может контролироваться их взаимодействием с гуминовыми веществами и фульвокислотами, или осаждением с планктонным детритом (Martin, Knauer, 1973; Piotrowicz et al., 1984; Shaw et al., 1990).

Окси-анионы молибдена (MoO_4^{2-}) в присутствии сероводорода сначала восстанавливаются до тиомолибдатов, которые затем сорбируются на сульфидах и органических частицах (Helz et al., 2011; Scott, Lyons, 2012). Аккумуляция урана в восстановленной среде связана со сменой степени окисления и переходом из растворенной формы U^{6+} в U^{4+} , выпадающей в твердой фазе (Chase et al., 2001).

Для сравнения, в осадках открытых участков Белого моря изменчивость микроэлементов, в первую очередь, контролируется содержанием литогенного материала и аутигенным образованием Fe-Mn окси-гидроксидов, тогда как влияние ОВ снижено (Budko et al., 2021). В целом, поведение многих тяжелых металлов (Cu, Co, Mo, Ni, Cd) в окисленных осадках арктических морей определяется их сорбцией на окси-гидроксидах Mn (Marz et al., 2011; Розанов, 2015; Поляков и др., 2019). В восстановленных условиях отделяющихся водоемов, Mn находится в ассоциации с группой литофильных элементов, и не оказывает существенного влияния на поведение других металлов. В такой среде, основной пул Cu, Mo, Ni и Cd ассоциирован с ОВ и/или сульфидами, тогда как Co проявляет сильную корреляционную связь с распределением элементов литогенного типа ($r > 0.8$ со Sc, Ti и Cr). По данным кластерного анализа, к сульфидной ассоциации элементов в исследуемых осадках относятся также Li, Zn, As и Sb, для которых (за исключением Li) также хорошо известно формирование сульфидных минералов (Morse, Luther, 1999).

Свинец, а также Bi, и легкая подгруппа РЗЭ проявляют корреляционную связь только с $\text{C}_{\text{орг}}$, выделяясь в отдельный кластер. Максимальное содержание этих элементов обнаружено в осадках оз. Большие Хрусломены, где также максимально

содержание $C_{\text{орг}}$ (до 23.3%). Необходимо заметить, что помимо Co , в ассоциацию с литофильными металлами включается Fe . По-видимому, изменчивость Fe в осадках отделяющихся водоемов контролируется содержанием литогенного вещества, несмотря на то, что значительная масса Fe в восстановленных осадках должна быть представлена сульфидными формами (Canfield, 1989). Было установлено (Кукина и др., 2010), что в осадках отделяющихся водоемов Кандалакшского залива доля минеральной прочносвязанной формы Fe составляет 92–94% от его валового содержания.

В заключение необходимо подчеркнуть, что в анаэробной среде при увеличении содержания сульфидов наблюдается рост метилированной формы ртути предположительно под влиянием сульфаторедуктирующих бактерий, которая становится наиболее биодоступной и токсичной формой Hg для морских организмов (Sunderland et al., 2006). Также стоит учитывать возможные негативные последствия, связанные с резким заходом больших масс морских вод в частично изолированные от Кандалакшского залива озера (например, лагуна Зеленого мыса), и с их перемешиванием. В результате может произойти загрязнение водной среды водоема ртутью и другими тяжелыми металлами при их поступлении из донных отложений при окислении сульфидов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В отделяющихся озерах высокоширотных районов, несмотря на низкие температуры, происходит образование большого количества органических соединений, которые аккумулируются донными осадками. В зависимости от связи водоемов с морем их концентрации изменялись в широком диапазоне: $C_{\text{орг}}$ — 0.02–23.28%, в среднем 5.33%, АУВ — 34–3519 мкг/г, в среднем 817 мкг/г, что превышает фоновые значения в осадках Белого моря для $C_{\text{орг}} < 2\%$, а АУВ < 50 мкг/г. Деструкция органических соединений приводит к образованию сероводорода и эвтрофированию вод этих водоемов.

Существующие связи в распределении $C_{\text{орг}}$, $N_{\text{общ}}$, $S_{\text{общ}}$ и АУВ с высокими коэффициентами корреляции ($r = 0.80–0.99$) могут указывать на одинаковую природу этих соединений. Отношение $C_{\text{общ}}/N_{\text{общ}}$, которое в большинстве проб изменялось в диапазоне 4–6, характерно для морских осадков. Напротив, отношение $C_{\text{орг}}/S_{\text{общ}}$, которое изменялось в диапазоне 5.62–20.3, отражает формирование осадков в бескислородных условиях.

Молекулярный состав АУВ и ПАУ, отражающий доминирующие источники ОВ, указывает в основном на их природное происхождение. Большая устойчивость УВ, по сравнению с другими

органическими соединениями приводит к повышенной их доли в составе ОВ, в частности в песчаном осадке бухты Биофильтров доля АУВ в составе $C_{\text{орг}}$ достигала 14.41%.

Комплекс многомерных статистических анализов показал, что гранулометрический состав — основной фактор определяющий распределение химических элементов в осадках отделяющихся водоемов Белого моря. В морских бухтах и прибрежных участках отделяющихся водоемов, где накапливаются песчаные заиленные осадки, происходит обогащение элементами, поведение которых определяется литогенным материалом (Be , Al , Sc , Ti , Cr , Mn , Co , Zn , Ga , Sr , Zr , Ba и Lu). В илистых осадках анаэробной части отделяющихся водоемов установлена аккумуляция Cu , Cd , Mo , Hg и U , которые обладают сильной корреляционной зависимостью с серой. Соответственно, аккумуляция данных металлов контролируется формированием слаборастворимых сульфидов при взаимодействии с сероводородом и пиритом. Обогащение осадков этими металлами показывает усиление эвтрофикации и, соответственно, развитие сульфатредукции в анаэробных условиях.

В противоположность УВ в большинстве осадков определен низкий уровень содержания исследуемых металлов и As по сравнению с допустимыми концентрациями. Только для ртути и молибдена обнаружены осадки с превышением уровня ДК в 2 и 14 раз, особенно, в анаэробной среде лагуны Зеленого мыса, озер Трехцветного и Кисло-сладкого, что связано с их активным участием в процессе пиритизации.

Авторы выражают искреннюю благодарность руководству и сотрудникам Беломорской биологической станции им. Н.А. Перцова и лично Е.Д. Красновой за предоставление возможности в проведении полевых работ и отбору проб в отделяющихся водоемах Белого моря. Авторы признательны всем коллегам, оказавшим поддержку в проведении аналитических работ: Т.Н. Алексеевой (гранулометрический состав), Е.А. Кудрявцевой (СННС-анализ), Д.П. Стародымовой (ICP-MS), А.В. Храмовой (в проведении анализов УВ и графической обработке данных).

Работа выполнена в соответствии с Госзаданием Министерства науки и высшего образования РФ (тема FMWE-2022-0003) при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-17-00234-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Беляев Н.А. (2015) Органическое вещество и углеводородные маркеры Белого моря. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук / Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН. М., 24 с.

- Качество морских вод по гидрохимическим показателям. Ежегодник 2019 г. (2020) Под ред. А.Н. Коршенко. М.: Наука, 281 с.
- Краснова Е.Д. (2008) Озеро Кисло-Сладкое. В сб.: *Путешествия по Киндо-мысу*. Тула: Гриф и К, 144 с.
- Краснова Е.Д., Пантюлин А.Н., Белевич Т.А., Воронов Д.А., Демиденко Н.А., Житина Н.С., Ильяш Л.В., Кокрятская Н.М., Лунина О.Н., Мардашова М.В., Прудковский А.А., Саввичев А.С., Филиппов А.С., Шевченко В.П. (2013) Комплексные исследования отделяющихся водоемов на разных стадиях изоляции от Белого моря в марте 2012 г. *Океанология*. **53**(5), 714-717.
- Краснова Е.Д. (2021a) Экология меромиктических озер России. 1. Прибрежные морские водоемы. *Водные ресурсы*. **48**(3), 322-333.
- Краснова Е.Д. (2021b) Беломорские отделяющиеся от моря водоемы: к вопросу о природе меромиксии. Геология океанов и морей: Материалы XXIV Международной Научной конференции (Школы) по морской геологии. Т. II. М.: ГЕОС, 234-238.
- Кукина С.Е., Корнеева Г.А., Бек Т.А. (2010) Формы металлов в донных отложениях малых губ Кандалакшского залива Белого моря. *Океанология*. **50**(6), 926-932.
- Лосюк Г.Н., Кокрятская Н.М., Краснова Е.Д. (2021) Сероводородное заражение прибрежных озер на разных стадиях изоляции от Белого моря. *Океанология*. **61**(3), 401-412.
- Лисицын А.П., Васильчук Ю.К., Шевченко В.П., Буданцева Н.А., Краснова Е.Д., Пантюлин А.Н., Филиппов А.С., Чинова Ю.Н. (2013) Изотопно-кислородный состав воды и снежно-ледяного покрова отделяющихся водоемов на разных стадиях изоляции от Белого моря. *ДАН*. **449**(4), 467-473.
- Маслов А.В., Шевченко В.П., Подковыров В.Н., Ронкин Ю.Л., Лепихина О.П., Новигатский А.Н., Филиппов А.С., Шевченко Н.В. (2014) Особенности распределения элементов примесей и редкоземельных элементов в современных донных осадках нижнего течения р. Северной Двины и Белого моря. *Литология и полезные ископаемые*. **6**, 463-492.
- Методы исследования органического вещества в океане (1980) Под ред. Е.А. Романкевича. М.: Наука, 343 с.
- Немировская И.А. (2009) Углеводороды в воде, взвешях, сестоне и донных осадках Белого моря в конце летнего периода. *Водные ресурсы*. **36**(1). 68-79.
- Немировская И.А. (2013) *Нефть в океане (загрязнение и природные потоки)*. М.: Научный мир, 432 с.
- Немировская И.А. (2017) Содержание и состав органических соединений в отделяющихся озерах в Антарктике и Арктике. *Проблемы Арктики и Антарктики*. (4,114). 76-85.
- Николаева И.Ю., Фяйзуллина Р.В., Бычкова Я.В., Бычков А.Ю., Бычков Д.А. (2019) *Методы геохимических исследований: учебное пособие*. М.: Изд. Книга-Меуар, 94 с.
- Папина Т.С. (2001) *Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду: вода — взвешенное вещество — донные отложения речных экосистем. Аналитический обзор*. Новосибирск: Изд. ГПНТБ СО РАН, 58 с.
- Папина Т.С. (2004) Эколого-аналитическое исследование распределения тяжелых металлов в водных экосистемах бассейна р. Обь. Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук / Российский университет дружбы народов. М., 259 с.
- Поляков Д.М., Марьяш А.А., Можеровский А.В. (2019) Накопление тяжелых металлов осадками Амурского залива (Японское море). *Водные ресурсы*. **46**(2), 172-177.
- Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. (1988) *Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов*. Л.: Гидрометеиздат, 224 с.
- Розанов А.Г. (2015) Геохимические особенности глубоководных донных отложений Карского моря (Ново-земельская впадина, желоб Святой Анны). *Океанология*. **55**(4), 709-722.
- Саввичев А.С., Кадников В.В., Каллистова А.Ю., Русанов И.И., Воронов Д.А., Краснова Е.Д., Равин Н.В., Пименов Н.В. (2019) Фотозависимое окисление метана — важнейший процесс цикла метана в водной толще полярного озера Большие Хрусломены. *Микробиология*. **88**(3), 367-371.
- Справочники и руководства. МОК/ВМО (1984) Париж. Юнеско, № 13, 34 с.
- Стародымова Д.П., Шевченко В.П., Боев А.Г. (2016) Вещественный и элементный состав нерастворимых частиц в снеге северо-западного побережья Кандалакшского залива Белого моря. *Успехи современного естествознания*. **16**, 449-453.
- Федоров Ю.А., Овсепян А.Э., Лисицын А.П., Доценко И.В., Новигатский А.Н., Шевченко В.П. (2011) Закономерности распределения ртути в донных отложениях по разрезу река Северная Двина — Белое море. *ДАН*. **436**(1), 99-102.
- Федоров Ю.А., Овсепян А.Э., Савицкий В.А., Лисицын А.П., Шевченко В.П., Новигатский А.Н. (2019) Ртуть в донных отложениях Белого моря: распределение, источники и хронология захоронения. *Океанология*. **59**(1), 153-162.
- Шапоренко С.И., Корнеева Г.А., Пантюлин А.Н., Перцова Н.М. (2005) Особенности экосистем отшурфовывающихся водоемов Кандалакшского залива Белого моря. *Водные ресурсы*. **32**(5), 517-532.
- Budko D.F., Demina L.L., Lisitzin A.P. (2021) The heavy metal partitioning in the particle flux of the subarctic White Sea (Northwestern Russia). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. **249**, 107063.
- Canfield D.E. (1989) Reactive iron in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **53**, 619-632.
- Chase Z., Anderson R.F., Fleisher M.Q. (2001) Evidence from authigenic uranium for increased productivity of the glacial subantarctic ocean. *Paleoceanography*. **16**, 468-478.
- Jafarabadi A.R., Bakhtiari A.R., Aliabadian M., Toosi A.S. (2017). Spatial distribution and composition of aliphatic hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons and hopanes in superficial sediments of the coral reefs of the Persian Gulf, Iran. *Environmental Pollution*. **224**, 195-223.
- Helz G.R., Bura-Nakic E., Mikac N., Ciglenc̆ek̆i I. (2011) New model for molybdenum behavior in euxinic waters. *Chemical Geology*. **284**, 323-332.
- Martin J.H., Knauer G.A. (1973) The elemental composition of plankton. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **37**, 1639-1653.

- Marz C., Stratmann A., Matthiessen J., Meinhardt A.-K., Eckert S., Schnetger B., Vogt C., Stein R., Brumsack H.-J. (2011) Manganese-rich brown layers in Arctic Ocean sediments: Composition, formation mechanisms, and diagenetic overprint. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **75**, 7668-7687.
- Monitoring of hazardous substances in the White Sea and Pechora Sea: harmonisation with OSPAR's Coordinated Environ. Monitoring Program. (CEMP)* (2011) Tromsø: Akvaplan-niva. 71 p.
- Morse J.W., Luther G.W. (2006) Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Marine Chemistry*. **102**, 111-123.
- Nishimura M., Baker E.W. (1986) Possible origin of n-alkanes with remarkable even-to-odd predominance in recent marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **50**(2), 299-305.
- Piotrowicz S.R., Harvey G.R., Boran D.A., Weisel C.P., Springer-Young M. (1984) Cadmium, copper, and zinc interactions with marine humus as a function of ligand structure. *Marine Chemistry*. **14**, 333-346.
- Resmi P., Manju M.N., Gireeshkumar T.R., Ratheesh C.S., Chandramohanakumar N. (2016) Source characterisation of Sedimentary organic matter in mangrove ecosystems of northern Kerala, India: Inferences from bulk characterisation and hydrocarbon biomarkers. *Regional Studies in Marine Science*. **7**, 43-54.
- Scott C., Lyons T.W. (2012) Contrasting molybdenum cycling and isotopic properties in euxinic versus non-euxinic sediments and sedimentary rocks: refining the paleoproxies. *Chemical Geology*. **324**, 19-27.
- Shaw T.J., Gieskes J.M., Jahnke R.A. (1990) Early diagenesis in differing depositional environments: the response of transition metals in pore water. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **54**, 1233-1246.
- Shevchenko V., Lisitzin A., Vinogradova A., Stein R. (2003) Heavy metals in aerosols over the seas of the Russian Arctic. *The Science of the Total Environment*. **306**(1-3), 11-25.
- Sunderland E.M., Gobas F.A.P.C., Branfireun B.A., Heyes A. (2006) Environmental controls on the speciation and distribution of mercury in coastal sediments. *Marine Chemistry*. **102**, 111-123.
- Tolosa I., Mora S., Sheikholeslami M.R., Villeneuve M.R., Bartocci J., Cattini C. (2004) Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. *Mar. Poll. Bull.* **48**, 44-60.
- Warmer H., van Dokkum R. (2002) *Water Pollution Control in the Netherlands. Policy and Practice 2001*. RIZA, Lelystad, Netherlands, p. 77.

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ БИЦИКЛИЧЕСКИХ СЕСКВИТЕРПАНОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ НЕФТИ КАЛЬДЕРЫ ВУЛКАНА УЗОН (КАМЧАТКА)

© 2023 г. И. В. Коноплева^а, *, В. С. Севастьянов^а

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

*e-mail: konopleva@geokhi.ru

Поступила в редакцию 01.04.2022 г.

После доработки 30.06.2022 г.

Принята к публикации 02.07.2022 г.

Методом газовой хромато-масс-спектрометрии изучены состав и относительное содержание бициклических сесквитерпанов состава C_{14} – C_{16} в нефтепроявлениях термальных источников кальдеры влк. Узон. Показано, что в составе нефти преобладают C_{16} гомодриманы, содержание C_{15} дриманов незначительно, C_{14} нордриманы присутствуют в следовых количествах. Обнаружен гомодриман с биологической конфигурацией $8\alpha(H)$. Бициклические сесквитерпаны узонской нефти, вероятно, являются его производными. Выявлено, что с ростом термической зрелости нефти увеличивается относительное содержание C_{15} дриманов. Предложен сесквитерпановый индекс зрелости, который ранее не применялся в органической геохимии.

Ключевые слова: бициклические сесквитерпаны, нефть кальдеры вулкана Узон, гидротермальная нефть, индексы зрелости

DOI: 10.31857/S001675252302005X, EDN: CLQQQA

В современных геохимических исследованиях при оценке перспективности нефтематеринских залежей широко используются биомаркеры — реликтовые молекулы в составе осадков, пород и нефтей, имеющие характерную структуру, унаследованную от биологического источника — исходного материнского вещества нефти. Для определения генезиса и катагенетической зрелости нефтей и органического вещества пород широко применяются биомаркеры группы терпанов, представленные три-, тетра- и пентациклическими структурами. К настоящему времени из группы терпанов наименее изучены бициклические структуры — сесквитерпаны.

Бициклические сесквитерпаны представляют собой алифатические углеводороды состава C_{14} – C_{16} , которые имеют скелет декалина с различным положением метил- и этильных групп. Химическая структура основных бициклических сесквитерпанов нефтей основана на скелете дримана (Каграманова и др., 1976; Воробьева и др., 1978; Alexander et al., 1983, 1984; Noble, 1986).

Близкое строение и особенности стереохимии позволяют предположить генетически единые пути образования сесквитерпанов. Бициклические сесквитерпаны, подобно гопанам, повсеместно встречаются в нефти, независимо от их геологического возраста и природы органического вещества, поэтому предполагается, что они

имеют общий источник. К настоящему времени наиболее обоснованными считаются представления о том, что сесквитерпаны образуются из бактериогепаноидов в результате микробного разложения в процессе диагенеза (Alexander et al., 1984; Puttmann, Villar, 1987). Присутствие дриманов в залежах угля также указывает на то, что их образование происходит уже на ранней стадии созревания органического вещества (Wang et al., 1990).

С повышением температуры на больших глубинах в условиях термоллиза и термокатализа происходит трансформация сесквитерпанов с разрывом C–C связей и перегруппировкой заместителей, в результате меняется их относительное содержание. В недавней работе Yan et al. (2019) изучалась эволюция сесквитерпанов при пиролизе осадков низкой зрелости, где была выявлена закономерность трансформации гомологов дримана с ростом температуры. В катагенетически зрелых нефтях различного геологического возраста (от миоцена до юры) была обнаружена корреляция термической зрелости нефтей с соотношением некоторых дриманов состава C_{15} (Гордадзе и др., 2011; Ву, 2012).

На сегодняшний день проведено крайне мало исследований, посвященных изучению термической эволюции бициклических терпанов. В этой связи представляет интерес изучение трансфор-

мации сесквитерпанов, начиная с ранней стадии генерации нефти.

Уникальным объектом для таких исследований являются нефтепроявления кальдеры вулкана Узон, представляющие собой молодую нефть. Кальдера вулкана расположена на Камчатке в зоне активного вулканизма и гидротермальная система, функционирующая под осадочным чехлом, приводит к образованию нефти из органического вещества, как полагают, плиоцен-нижнечетвертичных отложений (Bazhenova et al., 1998; Simoneit et al., 2009; Конторович и др., 2011). Нефть обнаружена на участках термальных полей вокруг горячих источников. В закопашках, вскрывающих верхний слой осадочных образований, нефть обычно всплывает в воде с температурой 40–95°C (Бескровный и др., 1974).

Настоящая работа продолжает наше предыдущее исследование биомаркеров узонской нефти (Коноплева и др., 2018) и посвящена изучению бициклических сесквитерпанов и определению их геохимической значимости в гидротермальных нефтях.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На территории кальдеры, в пределах Центрального гидротермального поля, были отобраны нефтяные пленки с поверхности воды, заполнявшей свежие закопашки. Образцы нефти были деасфальтированы осаждением избытком гексана, затем подвергнуты элюированию гексаном на хроматографической колонке, наполненной силикагелем. Газохроматографический анализ насыщенной фракции проводился на газовом хроматографе Perkin–Elmer, Clarus-500 с использованием капиллярной колонки (30 м, внутренним диаметром 0.32 мм, толщиной неподвижной фазы 0.25 мкм; фаза ES-30). Газ-носитель — гелий.

Газо-хромато-масс-спектрометрический (ГХ-МС) анализ насыщенной фракции был выполнен на газовом хроматографе (Thermo Fisher Scientific Trace), соединенном с ионной ловушкой (Polaris Q). В работе использовали кварцевую капиллярную колонку TR-5MS длиной 30 м, внутренним диаметром 0.25 мм, толщиной неподвижной фазы 0.25 мкм. Газ-носитель: гелий, скорость потока 0.6 мл/мин. Энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Температура ионного источника 240°C, температура испарителя 320°C, температура интерфейса 290°C. Температурная программа: начало от 45°C, нагрев до 315°C со скоростью 4°C/мин. Режим масс-спектрометра — сканирование в режиме по полному ионному току в диапазоне масс m/z 50–650 а.е.м.

Идентификацию отдельных сесквитерпанов проводили путем сравнения относительных времен удерживания на масс-хроматограммах m/z 123 и масс-хроматограммах подтверждающих ионов

m/z 179, 193, 207, опубликованных в литературе. Определение относительных концентраций сесквитерпанов проводилось сравнением интенсивности отклика базового иона на масс-хроматограмме m/z 123. Стераны и гопаны идентифицировались по характерным осколочным ионам m/z 191 (три-, тетра- и пентациклические терпаны), m/z 217, 218 (стераны).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Масс-хроматограмма по полному ионному току (рис. 1) показывает отсутствие в узонской нефти низкомолекулярных *n*-алканов, относительно высокие концентрации ациклических изопреноидов, гопанов и стеранов, причем в составе последних преобладают изомеры, имеющие стереохимию биологических соединений. Среди стеранов доминирует этилхолестан (C_{29}), что характерно для нефтей континентального генезиса. Состав углеводородов-биомаркеров демонстрирует невысокую степень преобразованности исходного органического вещества, соответствующую самому началу главной фазы нефтеобразования. Содержание бициклических терпанов относительно низкое по сравнению с пентациклическими терпанами — $C_{27}(Tm)$, $C_{29}\alpha\beta$ и $C_{30}\alpha\beta$ гопанами.

Существует десять общепризнанных соединений на основе дримана, порядок элюирования которых на неполярных колонках для газовой хроматографии хорошо установлен и воспроизводим. Сравнение данных ГХ-МС анализа с опубликованными литературными данными (Alexander et al., 1984; Wang et al., 2005; Yang et al., 2009; Cesar, Grice, 2018) позволило идентифицировать в образцах узонских нефтей 11 сесквитерпанов. Пики были идентифицированы как C_{14} нордриманы (пики 1 и 2), C_{15} дриманы (пики 3, 4, 5, 6) и C_{16} гомодриманы (пики 7, 8, 9, 10, 11) (рис. 2). Каждое из этих соединений дает пик на масс-хроматограмме m/z 123 за счет образования фрагментного иона $C_9H_{15}^+$. На рис. 2 также показаны масс-хроматограммы нефти Узон-2 по полному ионному току (TIC) и подтверждающих фрагментных ионов m/z 179, 193, 207.

В составе сесквитерпанов обнаружен $8\alpha(H)$ -гомодриман (рис. 2, пик 11) — соединение биологической конфигурации, которое обычно не встречается в зрелых нефтях. Это соединение представляет собой термодинамически малоустойчивую структуру, которая легко трансформируется в более стабильный “геологический” эпимер с конфигурацией $8\beta(H)$. В структуре $8\alpha(H)$ -гомодримана метильная группа при C-8 находится в аксиальном положении, что приводит к стерическим взаимодействиям с ангулярной метильной группой. Напротив, C-8 метильная группа $8\beta(H)$ -гомодримана ориентирована в менее

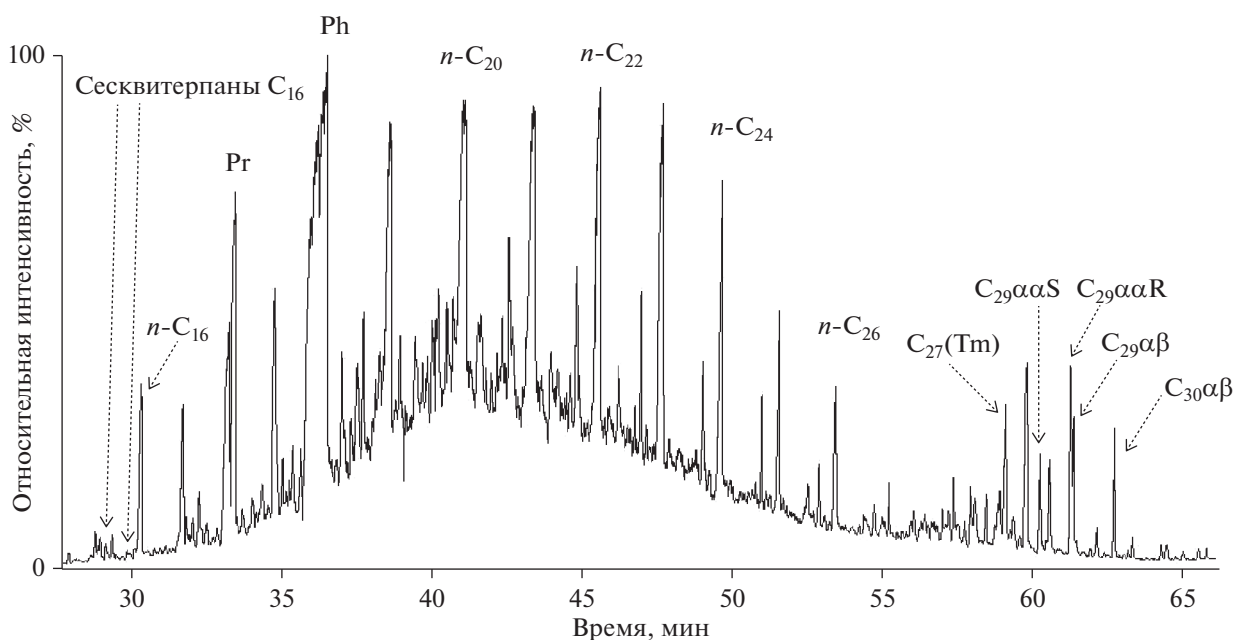


Рис. 1. Масс-хроматограмма по общему ионному току (TIC) нефти Узон-2. Стераны — $C_{29}\alpha\alpha S$ и $C_{29}\alpha\alpha R$, гопапы — $C_{27}(Tm)$, $C_{29}\alpha\beta$ и $C_{30}\alpha\beta$.

тесной экваториальной позиции, что обуславливает его большую термодинамическую устойчивость. Из пары эпимеров меньшее время хроматографического удерживания характерно для $8\beta(H)$ -гомодримана, так как структурам, имеющим экваториальную ориентацию заместителей, свойственна и более низкая температура кипения (Стуканова и др., 1969). Оба эпимера имеют идентичные масс-спектры, в которых присутствует материнский ион $M^+ 222$, соответствующий молекулярной формуле $C_{16}H_{30}$ (рис. 3).

Стерические взаимодействия чрезвычайно важны в термодинамической устойчивости бициклов, и сесквитерпаны, обнаруженные в нефтях, обычно имеют пространственную структуру *транс*-сочленения колец. В работе Стукановой с соавторами (1969) установлена связь между строением и термодинамической устойчивостью метил[4.4.0]бициклодеканов (метилдекалинов). Показано, что в равновесных смесях при температурах близких к верхней температурной границе зоны “нефтяного окна” в преобладающих концентрациях присутствуют изомеры с *транс*-сочленением колец. Причина заключается в том, что в стереоизомерах, имеющих *цис*-вицинальные взаимодействия усиливаются нежелательные стерические взаимодействия близко расположенных заместителей.

В работе Гордадзе с соавторами (2012) показано, что среди сесквитерпанов наименее устойчивыми структурами являются соединения с ангулярной метильной группой и метил-этильными заместителями.

В узонской нефти в составе сесквитерпанов преобладали эпимеры $8(H)$ -гомодримана, в то время как C_{15} дриманы и остальные C_{16} гомодриманы присутствовали в небольших, а C_{14} нордриманы — в следовых количествах.

В геохимических исследованиях при оценке термической зрелости нефтей и органического вещества пород широко используются коэффициент преобладания нечетных *n*-алканов над четными (*Carbon Preference Index*, CPI) и отношение $(Pr + Ph)/(n-C_{17} + n-C_{18}) = K_i$ (изопреноидный индекс). Также используются параметры на основе стеранов и гомогопанов, такие как $k_1C_{29} = \alpha\alpha 20S/(S + R)$, называемый коэффициентом зрелости, и $kC_{31} = \alpha\beta 22S/(S + R)$. Наряду с этими показателями, для органического вещества осадков невысокой степени преобразованности, было предложено использовать гомодримановый коэффициент: $8\beta(H)$ -гомодриман/ $(8\alpha(H)$ -гомодриман + $8\beta(H)$ -гомодриман) (Noble et al., 1987).

В табл. 1 представлены традиционные геохимические индикаторы зрелости, а также отношения сесквитерпанов узонских нефтепроявлений.

Приведенные данные показывают, что эпимеризация регулярного стерана $C_{29}\alpha\alpha$ в обеих нефтях далека от равновесия, в то время как гомогопановые коэффициенты kC_{31} близки к равновесным значениям. Для сравнения, в зрелых нефтях равновесные коэффициенты k_1C_{29} и kC_{31} составляют 0.52–0.55 и 0.57–0.62, соответственно (Петров, 1984; Peters, Moldowan, 1993). Равновесие эпимеров стеранов достигается только в условиях

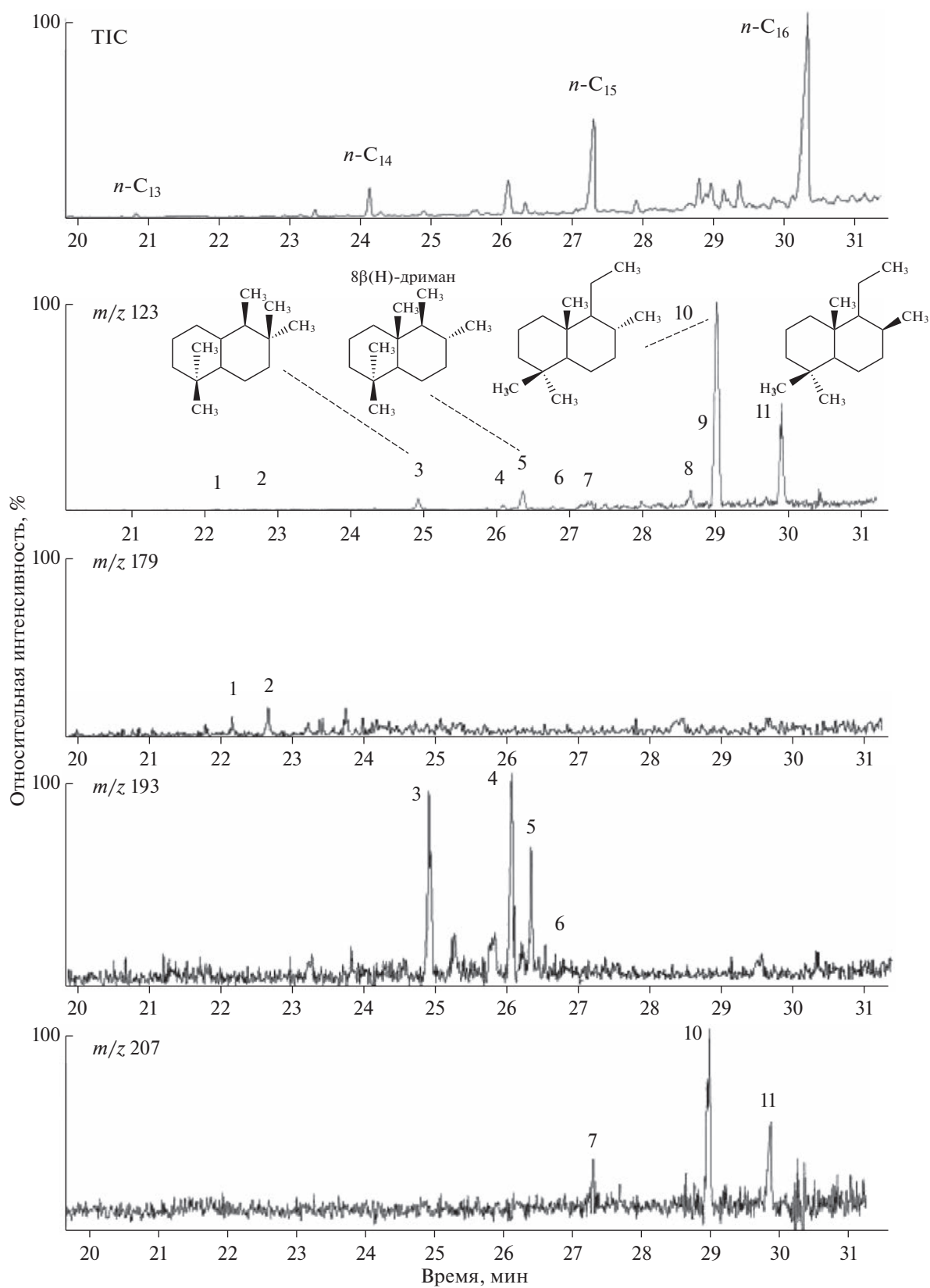


Рис. 2. Масс-хроматограммы по полному ионному току (TIC) и m/z 123, 179, 193, 207 узонской нефти (Узон-2): пики 1, 2 – нордриманы (C_{14}); 3, 4, 5, 6 – дриманы (C_{15}); 7, 8, 9, – гомодриманы (C_{16}); 10 – 8 β (H)-гомодриман; 11 – 8 α (H)-гомодриман.

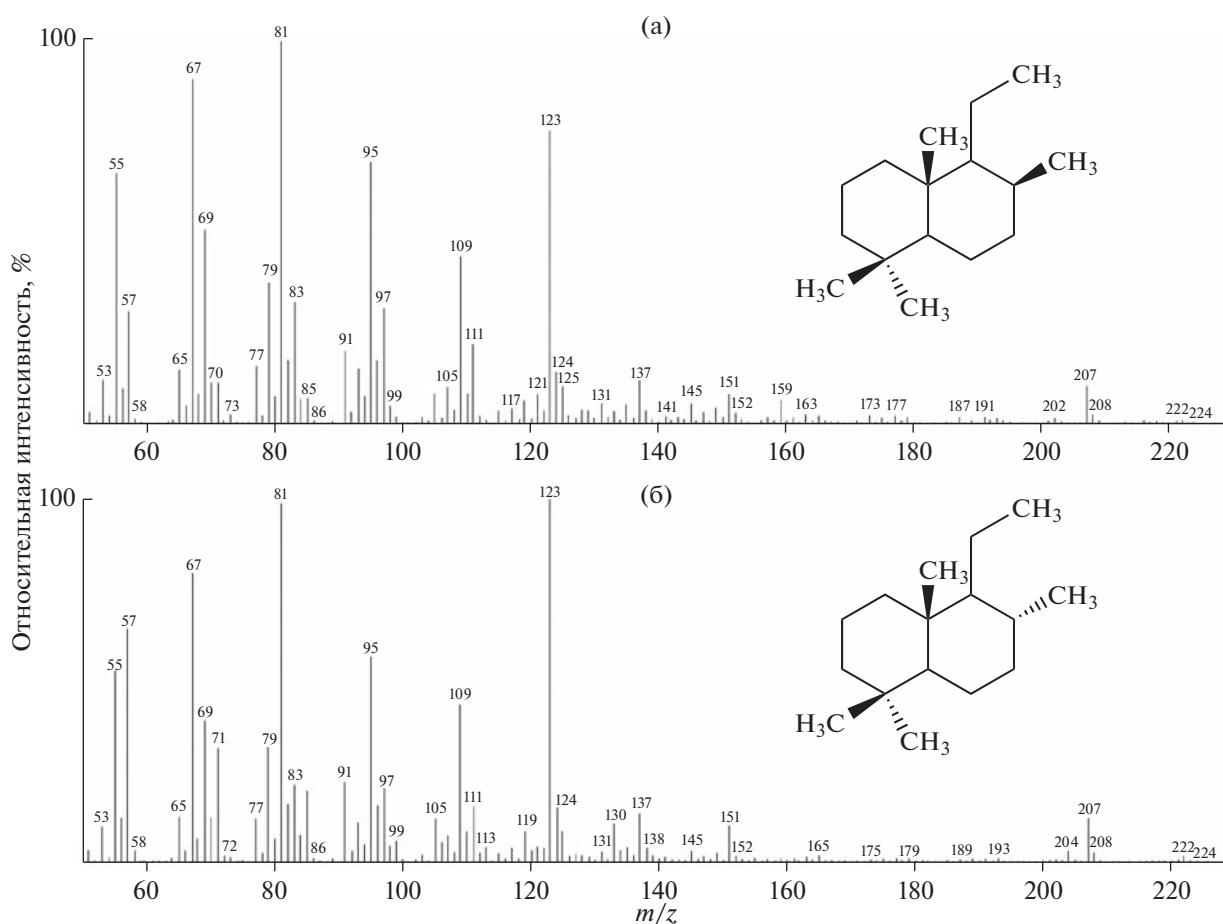


Рис. 3. Масс-спектры: а) 8α(H)-гомодримана, б) 8β(H)-гомодримана.

“нефтяного окна”, а эпимеров гомогпанов — до начала главного нефтеобразования.

Заметное различие в значениях изопреноидного индекса и стеранового коэффициента демонстрирует неоднородность свойств образцов узонских нефтей: степень зрелости нефти Узон-2

выше, чем нефти Узон-1. Полученные результаты можно объяснить тем, что осадочные отложения, в которых были сгенерированы эти нефти, могли испытывать разную степень термального воздействия. Отличительной особенностью гидротермальных полей является то, что распределение

Таблица 1. Геохимические индикаторы зрелости и отношения сесквитерпанов узонских нефтей

Образец	Индикаторы зрелости				Сесквитерпаны		
	Алканы*		Стераны	Гопаны			
	CPI	(Pr + Ph)/(n-C ₁₇ + n-C ₁₈)	k ₁ C ₂₉	kC ₃₁	kC ₁₆	8β(H)-гомодриман/ 8α(H)-гомодриман	Σ(3–9)/(10 + 11)**
Узон-1	0.65	2.20	0.18	0.51	0.72	2.61	0.18
Узон-2	0.77	1.24	0.35	0.57	0.76	3.10	0.31

* Данные получены методом газовой хроматографии;

CPI — коэффициент преобладания нечетных n-алканов над четными, неч/ч;

(Pr + Ph)/(n-C₁₇ + n-C₁₈) — изопреноидный индекс, K_i;

k₁C₂₉ = αα20S/(S + R); kC₃₁ = αβ22S/(S + R);

kC₁₆ = 8β(H)-гомодриман/[8α(H)-гомодриман + 8β(H)-гомодриман];

** Номера пиков; Σ(3–9) — сумма сесквитерпанов состава C₁₅ и C₁₆ (пики 3–9, см рис. 2); (10 + 11) = 8α(H)-гомодриман + 8β(H)-гомодриман.

тепла на их площадях крайне неравномерно, и в пределах одной термальной площадки наблюдается значительный разброс температуры. Это обусловлено тем, что газогидротермы, выходящие на поверхность из подводящих каналов, сформированы на разной глубине (Гаськова, Манштейн, 2013). Такая система создает вариации температур на поверхности и в толще горизонтов, вмещающих гидротермы пород, что способствует возникновению зон с разными термическими условиями преобразования органического вещества.

Значения гомодримановых коэффициентов зрелости kC_{16} узонских нефтей составляют 0.72–0.76. Равновесие реакции превращения $8\alpha(H)$ -гомодримана в геологический эпимер достигается в толще осадков до начала существенного образования нефти (“нефтяного окна”), а равновесное значение коэффициента kC_{16} составляет 0.96 (Noble et al., 1987).

Полученные значения отношения сесквитерпанов: $8\beta(H)$ -гомодриман/ $8\alpha(H)$ -гомодриман и гомодримановых коэффициентов kC_{16} хорошо согласуются с традиционными индикаторами зрелости, что позволяет предположить возможность их применения в качестве подобных показателей для незрелых нефтей.

Биоценоз кальдеры богат разнообразием микробных сообществ, обитающих в ее термальных водах. Исследования показывают, что наиболее существенный вклад в органическое вещество, генерирующее узонские нефтепроявления, вносят прокариоты (Галимов и др., 2015; Юсупова и др., 2021). Эти результаты вполне согласуются с представлением о том, что вероятным источником сесквитерпанов в узонской нефти являются гопаноиды в составе клеточных мембран бактерий, широко представленных на нефтяных площадках кальдеры (Гумеров и др., 2011; Peltek et al., 2020).

В процессе диагенеза микроорганизмы оказывают сильное влияние на преобразование накапливающегося в осадках органического вещества, осуществляя сложные реакции и приближая его состав к составу нефти. В работе (Alexander et al., 1984) было отмечено, что сесквитерпаны образуются в результате диагенетической, а не термокаталитической трансформации, так как обнаружены в осадках с органическим веществом низкой зрелости, в которых не происходило обширных реакций крекинга углерод-углеродных связей.

Гидротермальные нефти отличаются от бассейновых тем, что процессы диагенеза при их образовании происходят “мгновенно” (Симонейт, 1986), поэтому роль микробиологических процессов в деградации первично захороненного органического вещества, по-видимому, невелика и определяющим фактором в образовании сесквитерпанов таких нефтей является температура.

Увеличение температуры приводит к усилению реакций изомеризации, деметилирования, перераспределения метильных и этильных групп в исходных сесквитерпанах, а их трансформация направлена в сторону образования термодинамически более устойчивых структур. Экспериментальный пиролиз осадков низкой зрелости в интервале температур от 280 до 360°C продемонстрировал, что отношение $8\beta(H)$ -дриман/ $8\beta(H)$ -гомодриман имеет четкую тенденцию к росту с увеличением температуры (Yan et al., 2019). Исследование термодинамической устойчивости изомеров C_{15} дримана зрелых нефтей различного генезиса показало, что наиболее устойчивой структурой является изомер, не содержащий ангулярную метильную группу и характеризующийся наименьшей температурой кипения (пик 3, рис. 2) (Гордадзе и др., 2012).

Увеличение относительного содержания сесквитерпанов состава C_{15} – C_{16} по отношению к сумме эпимеров $8(H)$ -гомодримана с повышением уровня зрелости узонской нефти позволяет предположить, что с ростом температуры происходит трансформация $8\alpha(H)$ -гомодримана в $8\beta(H)$ -гомодриман с последующим преобразованием последнего в другие изомеры (гомодриманы C_{16}) и C_{15} дриманы. Возможно, что C_{14} нордриманы, в свою очередь, являются их производными и при дальнейшем повышении степени зрелости их содержание в нефти также может увеличиваться.

Таким образом, полученные результаты позволяют предполагать, что сесквитерпаны узонской нефти являются производными от одного исходного соединения – $8\alpha(H)$ -гомодримана, и при достижении равновесных условий, когда гомодримановый коэффициент kC_{16} достигает максимальных значений, более информативным индикатором зрелости могло бы служить отношение $(\Sigma C_{15} + \Sigma C_{16} - 8(H)\text{-гомодриман})/8(H)\text{-гомодриман}$ (табл. 1). Это отношение может быть определено как сесквитерпановый индекс зрелости.

Полученные данные показывают, что среди индикаторов зрелости узонской нефти, генерированной из слабопреобразованного органического вещества, наиболее информативными показателями являются изопреноидный индекс, стерановый коэффициент зрелости и сесквитерпановый индекс, которые меняются с большей амплитудой.

На масс-хроматограммах m/z 123 зрелых нефтей, представленных в литературе (Wang et al., 2005; Каширцев и др., 2006; Yang et al., 2009; Ву, Серебренникова, 2012), относительное содержание суммы изомеров C_{15} дримана существенно превышает содержание $8(H)$ -гомодримана. Сравнительный анализ масс-хроматограмм m/z 123 узонской нефти и зрелых нефтей демонстрирует, что состав и относительное содержание бицикли-

ческих сесквитерпанов тесно связаны с температурной историей созревания нефти.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В составе узонских нефтей идентифицированы бициклические сесквитерпаны состава C_{14} – C_{16} . Нордриманы C_{14} присутствуют в следовых концентрациях, относительное содержание дриманов C_{15} незначительно, преобладают гомодриманы C_{16} .

Вероятным источником сесквитерпанов в узонской нефти являются бактериогепаноиды, в результате преобразования которых образуется структура с биологической конфигурацией — $8\alpha(H)$ -гомодриман.

Полученные результаты позволяют с достаточной уверенностью утверждать, что бициклические сесквитерпаны узонской нефти являются производными от одного исходного соединения — $8\alpha(H)$ -гомодримана, образующаясь в результате его термической трансформации. Первичным продуктом его преобразования является эпимер $8\beta(H)$ -гомодриман, который, с ростом температуры, превращается в другие изомеры (гомодриманы C_{16}) и дриманы C_{15} , с последующей их трансформацией в нордриманы C_{14} .

Относительное содержание бициклических сесквитерпанов в узонских нефтях чувствительно к степени преобразованности органического вещества, что позволяет предположить возможность применения сесквитерпановых индексов, наряду с традиционными показателями, в качестве индикаторов термической зрелости нефтей ранней стадии генерации.

Предложенный подход возможно распространить и на породы с органическим веществом низкой зрелости.

Авторы выражают благодарность вед. инженеру ГЕОХИ РАН С.Г. Наймушину за помощь в проведении ГХ- и ГХ-МС анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН в рамках Госзадания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бескровный Н.С., Богомолов А.И., Гурко Н.Н., Григорьева В.П., Степина Л.Ф., Щелованов Ю.С., Шиманский В.К., Филиппов В.П. (1974) Геохимические особенности состава нефти из кальдеры вулкана Узон на Восточной Камчатке. *Советская геология*. **10**, 56–63.
- Воробьева Н.С., Земскова З.К., Петров Ал.А. (1978) Полициклические нафтены состава C_{14} – C_{26} в нефти месторождения Сива. *Нефтехимия*. **18**(6), 855–863.
- Бу Ван Хай. (2012) Особенности состава углеводородов в связи с генезисом нефтей и битумов в кристаллических породах на шельфе Вьетнама и севере Хакасии. Автореф. дис. канд. хим. наук. Томск: ИХН СО РАН, 24 с.
- Бу В.Х., Серебренникова О.В. (2012) Состав насыщенных углеводородов битумов Северной Хакасии. *Известия Томского политехнического университета*. **321**(3), 161–165.
- Галимов Э.М., Севастьянов В.С., Карпов Г.А., Камалеева А.И., Кузнецова О.И., Коноплева И.В., Власова Л.Н. (2015) Углеводороды из вулканического района. Нефтепроявления в кальдере вулкана Узон на Камчатке. *Геохимия*. (12), 1059–1069.
- Galimov E.M., Sevast'yanov V.S., Karpov G.A., Kamaleeva A.I., Kuznetsova O.V., Konopleva I.V., Vlasova L.N. (2015) Hydrocarbons from volcanic area. Oil seepages in the caldera Uzon, Kamchatka. *Geochem. Int.* **53**(12), 1019–1027.
- Гаськова О.Л., Манштейн А.К. (ред). (2013) Газогидротермы активных вулканов Камчатки и Курильских островов: состав, строение, генезис. Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 282 с.
- Гордадзе Г.Н., Окунова Т.В., Гируц М.В., Эрдниева О.Г., Кошелев В.Н. (2011) Нефтяные полиалкилзамещенные бицикло[4.4.0]декан (сесквитерпаны) C_{15} — индикаторы степени созревания нефтей. *Нефтехимия*. **51**(2), 128–133.
- Гордадзе Г.Н., Окунова Т.В., Гируц М.В., Эрдниева О.Г., Кошелев В.Н. (2012) Термодинамическая устойчивость нефтяных полиалкилзамещенных бицикло[4.4.0]деканов C_{15} при 500 и 600 К. *Нефтехимия*. **52**(1), 3–6.
- Гумеров В.М., Марданов А.В., Белецкий А.В., Бонч-Осмоловская Е.А., Равин Н.В. (2011) Молекулярный анализ биоразнообразия микроорганизмов в источнике Заварзина, кальдера Узон, Камчатка. *Микробиология*. **80**(2), 258–265.
- Каграманова Г.Р., Пустильникова С.Д., Пекх Т.И., Денисов Ю.В., Петров Ал.А. (1976) Сесквитерпановые углеводороды в нефтях. *Нефтехимия*. **16**(1), 18–22.
- Каширцев В.А., Конторович А.Э., Москвин В.И., Данилова В.П., Меленевский В.Н. (2006) Терпаны нефтепроявлений озера Байкал. *Нефтехимия*. **46**(4), 243–250.
- Коноплева И.В., Власова Л.Н., Немченко Т.Н. (2018) Исследование генезиса нефтей Восточной Камчатки по углеводородам-биомаркерам. *Геохимия*. (7), 709–717.
- Konopleva I.V., Vlasova L.N., Nemchenko T.N. (2018) Genesis of Oils in Eastern Kamchatka: Evidence from Hydrocarbon Biomarkers. *Geochem. Int.* **56**(7), 734–741.
- Конторович А.Э., Бортникова С.Б., Карпов Г.А., Каширцев В.А., Костырева Е.А., Фомин А.Н. (2011) Кальдера вулкана Узон — уникальная природная лаборатория современного нафтидогенеза. *Геология и геофизика*. **52**(8), 986–990.
- Петров Ал.А. (1984) Углеводороды нефти. М.: Наука, 264 с.
- Симонейт Б.Р.Т. (1986) Созревание органического вещества и образование нефти: гидротермальный аспект. *Геохимия*. (2), 236–254.
- Стуканова Л.Н., Шаньгина Т.Н., Петров Ал.А. (1969) Стереохимия и относительная термодинамическая устойчивость метилбицикло[4.4.0]деканов. *Нефтехимия*. **9**(2), 196–200.

- Юсупова А.А., Гируц М.В., Гордадзе Г.Н. (2021) Прокариоты как источник нефтяных углеводородов — биомаркеров. *ДАН. Науки о Земле*. **497**(1), 30–36.
- Alexander R., Kagi R.I., Noble R. (1983) Identification of the bicyclic sesquiterpenes drimane and eudesmane in petroleum. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1**, 226–228.
- Alexander R., Kagi R.I., Noble R., Volkman J.K. (1984) Identification of some bicyclic alkanes in petroleum. *Org. Geochem.* **6**, 63–70.
- Bazhenova O.K., Arefiev O.F., Frolov E.B. (1998) Oil of the volcano Uzon caldera, Kamchatka. *Org. Geochem.* **29**, 421–428.
- Cesar J., Grice K. (2018) Drimane-type compounds in source rocks and fluids from fluvial-deltaic depositional settings in the North-West Shelf of Australia. *Org. Geochem.* **116**, 103–112.
- Noble R.A., (1986) A geochemical study of bicyclic alkanes and diterpenoid hydrocarbons in crude oils, sediments and coals. Ph. D. Thesis. Australia, Perth, University of Western Australia, Department of Organic Chemistry, 365 p.
- Noble R.A., Alexander R., Kagi, R.I. (1987) Configurational isomerization in sedimentary bicyclic alkanes. *Org. Geochem.* **11**, 151–156.
- Pelteck S.E., Bryanskaya A.V., Uvarova Y.E., Rozanov A.S., Ivanisenko T.V., Ivanisenko V.A., Lazareva E.V., Saik O.V., Efimov V.M., Zhmodik S.M., Taran O.P., Slynko N.M., Shekhovtsov S.V., Parmon V.N., Dobretsov N.L., Kolchanov N.A. (2020) Young “oil site” of the Uzon Caldera as a habitat for unique microbial life. *BMC Microbiol.* **20**, 349. <https://doi.org/10.1186/s12866-020-02012-1>
- Peters K. E., Moldowan J.M. (1993) *The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*. NJ (United States): Prentice-Hall, Inc, 363 p.
- Puttmann W., Villar H. (1987) Occurrence and geochemical significance of 1,2,5,6-tetramethylnaphthalene. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **51**(11), 3023–3029.
- Simoneit B.R., Deamer D.W., Kompanichenko V.N. (2009) Characterization of hydrothermally generated oil from the Uzon caldera, Kamchatka. *Appl. Geochem.* **24**(2), 303–309.
- Yan G., Xu Y.H., Liu Y., Tang P.H., Liu W.B. (2019) Evolution and organic geochemical significance of bicyclic sesquiterpanes in pyrolysis simulation experiments on immature organic-rich mudstone. *Pet. Sci.* **16**, 502–512.
- Yang C., Wang Z., Hollebone B.P., Brown C.E., Landriault M. (2009) Characteristics of bicyclic sesquiterpanes in crude oils and petroleum products. *J Chromatogr A.* **1216**, 4475–4484.
- Wang T.G., Simoneit B.R.T., Philp R.P., Yu C.P. (1990) Extended 8 β (H)-drimane and 8,14-secohopane series in a Chinese boghead coal. *Energy & Fuels*, **4**(2), 177–183.
- Wang Z., Yang C., Fingas M., Hollebone B., Peng X., Hansen A.B., Christensen J.H. (2005) Characterization, weathering, and application of sesquiterpanes to source of spilled lighter petroleum products. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 8700–8707.