

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

(¹ФГБУ «ВНИИОкеангеология», г. Санкт-Петербург, e-mail: inik@list.ru; ²СПбГУ, Институт Наук о Земле, г. Санкт-Петербург)

Особенности четвертичного осадконакопления в восточной части Охотского моря по результатам органо-геохимических исследований

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

(¹FSBI “VNIIOkeangeologia”, Saint-Petersburg; ²SPbSU, Institute of Earth Sciences, Saint-Petersburg)

Specificity of Quaternary sedimentation in the western part of the Sea of Okhotsk: the organic-geochemical research

Ключевые слова: Охотское море, четвертичные осадки, рассеянное органическое вещество, углеводородные молекулярные маркеры.

Проведено детальное изучение группового и молекулярного состава рассеянного органического вещества и углеводородных молекулярных маркеров в плейстоцен-голоценовых отложениях восточной части Охотского моря, что позволило охарактеризовать как основные источники, так и фациальные условия осадконакопления.

Охотское море является одним из крупнейших в мире окраинных морей. Региональная особенность осадконакопления заключается в первичной седиментационной неоднородности формирующихся осадков, которая определяется высокой биопродуктивностью его водной толщи и сложным гидрологическим режимом, обуславливающим поставку терригенного материала. Одной из особенностей осадочного чехла Охотского моря являются выходы метана (холодные сипы), приуроченные к залежам газовых гидратов, нефтегазовым, угольным залежам и месторождениям [1].

Плейстоцен-голоценовые отложения (4 колонки, 18 образцов; рис. 1, таблица) отбирали грунтовой трубкой на глубинах моря 120–1930 м, в интервалах отбора 7–290 см в ходе рейса НИС «Павел Гордиенко» (2022 г.) в рамках работ по комплексному геологическому картированию. Отложения представлены преимущественно алевропелитами и песчаными алевропелитами с многочисленными включениями (галька, песок, раковины моллюсков, обломки древесины, живые полихеты, кальцит, железомарганцевые корки, примазки гидротроилита).

Аналитическая процедура исследования рассеянного органического вещества (РОВ) включала: определение содержания органического ($C_{орг}$) и карбонатного ($C_{карб}$) углерода, извлечение хлороформного ($A_{хл}$) и спиртобензолного ($A_{сп-б}$) битумоидов, гуминовых кислот (ГК) и остаточного ОВ (ООВ), определение группового состава битумоидов ($A_{хл}$) и молекулярного состава углеводородов (УВ). Фракции алифатических и ароматических УВ

выделяли хроматографически и исследовали методом ГХ-МС (Agilent 5973/6850 с квадрупольным масс-селективным детектором) [2].

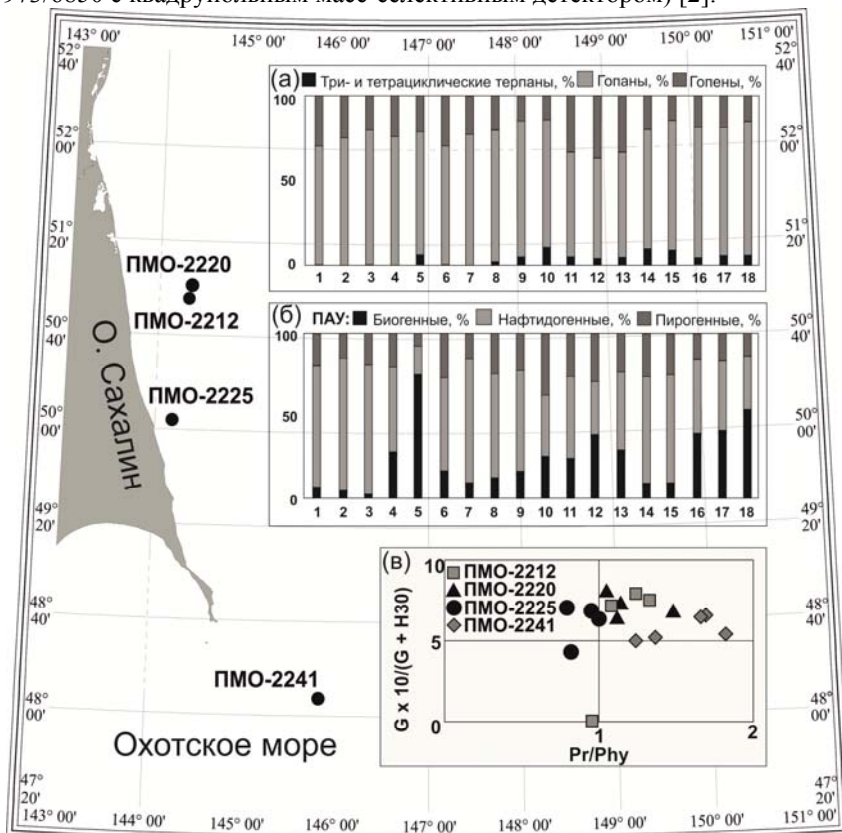


Рисунок 1. Карта-схема расположения точек пробоотбора. Врезки: содержание (%) компонентов от их суммы: (а) терпановых УВ; (б) ПАУ; (в) зависимость гаммацеранового индекса от распределения изопреноидов.

Карбонатность изученных алевропелитов относительно низкая – от 0.01 до 0.08% $C_{карб}$ в осадке, содержание $C_{орг}$ варьирует в узких пределах – 0.3 – 1.3% в осадке (в среднем 0.9%), что согласуется с ранее полученными данными для илистых отложений Охотского моря [3]. Содержание ГК в пробах колеблется от 16.0 до максимальных 64.8% в ОВ, а ООВ изменяется от 25.7 до 79.4% в ОВ, при этом высокая концентрация ГК соответствует низким величинам ООВ. Содержание $A_{хл}$ в осадках колеблется в узких пределах от 0.013 до 0.092% (в среднем 0.03%; $A_{хл}/A_{сп-б} < 1$), что соответствует фоновым характеристикам поверхностных осадков высокоширотных морей. В составе битумоидов ($A_{хл}$) доминируют

смолистые компоненты. Доля масел составляет 9.2–30.5%, максимальные значения выявлены в средних интервалах осадочного разреза ПМО-2212, при этом в их составе преобладают ароматические УВ (до 82%), что, скорее всего, свидетельствует о вкладе терригенного материала.

Таблица. Основные параметры углеводородных молекулярных маркеров

№ п/п	Номер станции	Интервал отбора, см	Изопреноиды и <i>n</i> -алканы							Гопаны		Стераны	ПАУ
			Пр/Фит	K _{изо}	СРІ ₂₄₋₃₄	СРІ	ОЕР ₁₇₋₁₉	ОЕР ₂₇₋₃₁	TAR	H ₂₉ /H ₃₀	T ₂₃ /H ₃₀	ΣC ₂₇ /ΣC ₂₉	МРІ 1
1	ПМО-2212Г	20–27	1.0	0.5	5.4	3.7	0.9	7.7	7.0	0.7	0.0	-	0.3
2		80–87	1.2	0.4	4.6	3.3	1.0	6.4	23.0	0.5	0.0	-	0.3
3		155–162	1.1	0.3	5.2	3.5	1.1	7.7	30.4	0.7	0.0	-	0.3
4		216–224	1.3	0.5	5.1	3.3	1.0	7.9	26.0	0.7	0.0	-	0.4
5		284–290	1.1	0.4	4.2	2.8	1.1	5.5	13.3	0.6	0.3	2.1	0.5
6	ПМО-2220Г	18–25	1.1	0.5	5.5	3.7	0.9	7.7	10.0	0.7	0.0	-	0.5
7		65–72	1.0	0.4	3.9	2.8	1.1	5.0	19.8	0.8	0.0	-	0.4
8		110–117	1.1	0.4	3.8	2.8	1.1	4.6	20.1	0.6	0.1	1.7	0.4
9		178–186	1.5	0.5	4.2	3.1	1.1	4.9	23.9	0.5	0.1	1.4	0.5
10	ПМО-2225Г	27–33	0.8	0.6	3.6	2.8	0.9	4.5	12.3	0.6	0.2	2.0	0.8
11		83–91	1.0	0.6	4.5	3.3	0.8	5.5	10.1	0.8	0.3	1.9	0.6
12		136–144	0.8	0.5	4.3	3.1	1.0	5.6	12.0	0.5	0.3	4.8	1.0
13		179–187	1.1	0.5	4.2	3.2	0.9	5.0	13.1	0.5	0.2	4.4	0.4
14	ПМО-2241Г	26–34	1.4	0.4	4.6	2.8	0.9	6.4	3.6	0.5	0.3	-	0.5
15		74–82	1.3	0.4	4.4	2.7	0.9	6.5	3.5	0.6	0.3	-	0.5
16		115–123	1.7	0.6	4.1	2.8	1.0	5.1	13.8	0.5	0.1	1.6	0.4
17		172–180	1.7	0.5	3.9	2.7	1.0	4.8	13.5	0.5	0.1	2.2	0.4
18		218–226	1.8	0.5	4.0	2.9	0.9	4.8	17.6	0.6	0.1	1.1	0.4

Распределение *n*-алканов в РОВ осадков представлено гомологическим рядом *n*-C₁₅ – *n*-C₃₅, при этом ярко выражены как компоненты мхов (*n*-C₂₃ – *Sphagnum sp.*), так и высших растений (% C₂₇₋₃₁ от Σ*n*-алканов~49%). Также отмечается высокое соотношение длинноцепочечных *n*-алканов к короткоцепочечным TAR~15.2 [4], что, скорее всего, связано с транспортировкой терригенного материала амурским речным стоком и далее восточно-сахалинским течением в центральную и восточную часть акватории [5]. Генетическая связь высокомолекулярных *n*-алканов Охотского моря с хвойными растениями (СЗ) была показана ранее [5] по результатам изотопного анализа углерода δ¹³C *n*-алканов. Подтверждением вклада других наземных источников является высокое содержание биогенных ПАУ (рис. 16), в составе которых преобладают перилен и триметилтетрагидрохризены [6].

Значения коэффициентов нечетности (СРІ₂₄₋₃₄ от 3.6 до 5.5; СРІ 1 ≥2.7) также указывают на терригенный характер *n*-алканов и вместе с метилфенантроновым индексом МРІ1 ≥3 (таблица) говорят о постдиагенетическом уровне трансформации РОВ, что согласуется с предыдущими исследованиями [5, 7]. Микробиально-водорослевые

компоненты *n*-алканов играют подчиненную роль и преобразованы значительно, чем терригенные ($OEP_{17-19} \sim 1$, $OEP_{27-31} \sim 5.9$). Их максимальные содержания ($TAR \sim 3.5$) и высокая степень преобразованности ($OEP_{17-19} \sim 1$) выявлены в верхних интервалах разреза ПМО-2241Т, отобранного на склоне Курильской впадины (1930 м), вдали от прямого влияния Восточно-Сахалинского течения.

Соотношение изопреноидов (Пр/Фит < 2, таблица) (Пр – пристан, Фит – фитан) указывает на восстановительные условия осадконакопления, что подтверждается и обратной корреляцией с гаммацерановым индексом (G, рис. 1в), указывающей на стратификацию водной толщи и гиперсолёные условия среды в процессе седиментации [7]. Кроме этого, рост соотношения Пр/Фит в осадках в направлении от мелководья к пелагиали может быть связан с увеличением вклада ОБ зоопланктона, развивающегося в поверхностных отложениях глубоководной части Охотского моря (рис. 1в) [5]. Коэффициент $K_{изо}$ варьирует от 0.3 до 0.6, достигая максимальных значений в отложениях разреза ПМО-2225Т, что свидетельствует о микробной активности в толще осадка. Небольшой «нафтовый горб», характерный для биodeградации УВ нефтяного ряда, встречается преимущественно в верхней части осадочных разрезов ПМО-2020, 2025 и 2041 и не позволяет говорить о их миграции из нижележащих толщ, скорее указывая на биodeградированное техногенное загрязнение. Это подтверждается повышенным содержанием в этих слоях устойчивых пирогенных ПАУ, основную часть которых составляют флуорантен, пирен, бензо(b,j,k)флуорантен, бензо(a)пирен, флуорен, и метилированные флуорантен, флуорен и пирен (рис. 1б).

Распределение терпановых УВ подтверждает наличие микробной активности в осадках (рис. 1а). При этом диагенетически зрелые гопановые структуры составляют большинство (59–80% от суммы терпанов), а менее зрелые гопены и специфические три/тетрациклические терпаны, устойчивые к биodeградации, играют подчиненную роль (15–37% и 0–11% соответственно, рис. 1а; $T_{23}/H_{30} \leq 0.3$, таблица). Самые высокие содержания гопенов выявлены в поверхностных осадках станций ПМО-2212, ПМО-2220, а также в нижней части разреза ПМО-2225 (от 83 до 187 см), что может указывать на наличие дополнительных источников УВ (газ, газовые гидраты). Почти во всех отложениях выявлен 2-метилгопан, генетически связанный с цианобактериями, что согласуется со значительными содержаниями гаммацерана, происхождение которого связывают с биомассой простейших, питающихся цианобактериями [7, 8].

Выявленное следовое содержание стерановых УВ свидетельствует о незначительном вкладе ОБ эукариот, представленного в основном холестераном ($C_{27}/C_{29} > 1$, таблица) морского генезиса. При этом наличие диагенетически незрелых предшественников олеанана – олеан-13(18)ена и олеан-12-ена, маркирующих вклад свежего ОБ терригенного

происхождения [7], указывает на низкий уровень трансформации РОВ.

Комплексная оценка геохимических показателей РОВ подтверждает предположение о существенной роли терригенного ОВ (наземные растения) в изученных четвертичных отложениях восточно-сахалинского шельфа. При этом специфический состав УВ молекулярных маркеров отражает как высокую биопродуктивность водной толщи, так и активное развитие микробных сообществ в осадочном разрезе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Романова А.В. Условия формирования осадков Охотского моря в позднем плейстоцене-голоцене (по данным фораминиферового анализа): дис. ... канд. геол.-мин. наук: 25.00.01. Владивосток, 2014. 144 с.
2. Morgunova I.P., Kursheva A.V., Petrova V.I., Litvinenko I.V., Batova G.I., Renaud P.E., Maltseva A.L., Granovitch A.I. Natural and anthropogenic organic matter inputs to intertidal deposits of the urbanized Arctic region: A multi-proxy approach // *Marine Chemistry*. 2021. V. 234. P. 1–15.
3. Немировская И.А. Содержание и состав углеводов в донных осадках сахалинского шельфа // *Геохимия*. 2008. № 4. С. 414–421.
4. Ficken K.J., Li B., Swain D.L., Eglinton G. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes // *Organic Geochemistry*. 2000. V. 31. P. 745–749.
5. Seki O., Yoshikawa C., Nakatsuka, Kawamura K., Wakatsuchi M. Fluxes, source and transport of organic matter in the western Sea of Okhotsk: Stable carbon isotopic ratios of n-alkanes and total organic carbon // *Deep-Sea Research I*. 2006. V. 53. P. 253–270.
6. Bouloubassi I., Saliot A. Dissolved particulate and sedimentary naturally derived polycyclic aromatic hydrocarbons in a coastal environment: geochemical significance // *Marine Chemistry*. 1993. V. 42. P. 127–143.
7. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. *The Biomarker Guide: vol. 2. In: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History*, second ed. Cambridge University Press, Cambridge. 2005.
8. Santos Neto E. V., Hayes J. M., Takaki T. Isotopic biogeochemistry of the Neocomian lacustrine and Upper Aptian marine-evaporitic sediments of the Potiguar Basin, Northeastern Brazil. *Organic Geochemistry*. 1998 V. 28. P. 361–381.

Detailed study of the dispersed organic matter and hydrocarbon molecular markers composition in the Holocene-Pleistocene bottom sediments from the western part of the Sea of Okhotsk is performed with the aim of source and facies-genetic conditions of sedimentation characterization.