

УДК 550.47

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ТИПИЗАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПО МОЛЕКУЛЯРНОМУ СОСТАВУ ПРЕДЕЛЬНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2021 г. А. С. Ульяновцев^{1, *}, Н. А. Прокуда^{1, 2, **}, Е. А. Стрельцова¹,
Н. А. Беляев¹, Е. А. Романкевич¹

¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, Россия

²Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

*e-mail: uleg85@gmail.com

**e-mail: nataprokuda@gmail.com

Поступила в редакцию 30.06.2020 г.

После доработки 02.04.2021 г.

Принята к публикации 08.04.2021 г.

В статье рассмотрены подходы к типизации органического вещества (ОВ) донных отложений, базирующиеся на использовании молекулярных индикаторов и статистической обработки данных. По результатам анализа молекулярного состава и концентрации предельных углеводородов (н-алканов) в талых и многолетнемерзлых отложениях из залива Буор-Хая (море Лаптевых) выделены характерные, отличные друг от друга, типы распределений н-алканов. Метод главных компонент позволил выделить пять основных типов молекулярных спектров, отличающихся по генезису, степени бактериального преобразования и концентрации н-алканов. Установлено, что на сравнительно небольшом (10 км) расстоянии от континента состав и концентрация н-алканов заметно меняется, что объясняется пространственной динамикой потоков ОВ в условиях позднечетвертичного эпиконтинентального морфолитогеनेза на шельфе моря Лаптевых. Общий вклад н-алканов прибрежной растительности и гидробионтов в отдалении от континента возрастает наряду с общим ростом концентрации н-алканов в осадках (в среднем 67.5 мкг/г), в то время как отложения из скважин, пробуренных близ береговой линии, выделяются общим снижением их концентрации (в среднем 11.9 мкг/г). Влияния криогенеза на молекулярный состав углеводородов в исследованных отложениях не выявлено.

Ключевые слова: Арктика, прибрежная зона, донные отложения, органическое вещество, н-алканы, молекулярные индексы, метод главных компонент

DOI: 10.31857/S0030157421050142

ВВЕДЕНИЕ

Органическое вещество (ОВ) является надежным индикатором седиментационных процессов в океане, а его групповой, молекулярный, элементный и изотопный состав позволяют оценить генезис, степень преобразования, маркировать среду и условия накопления осадочного материала [7, 10, 28, 36, 45]. Молекулярный состав алифатических углеводородов, в том числе н-алканов, широко применяется в качестве индикатора седиментационных процессов в океане, генезиса ОВ, степени его трансформации и диагенеза [22, 24, 25, 27, 28, 30, 44]. Многоиндикаторный подход, рассматривающий молекулярные маркеры в комплексе с литологическими и геохимическими данными, позволяет надежно характеризовать источники поступления осадочного вещества, условия диагенеза и зрелость ОВ [3, 8, 12, 23, 29,

34, 46]. Разработка и развитие новых подходов к классификации ОВ с применением статистических методов является актуальной задачей геологии и геохимии и позволит усовершенствовать систему интерпретации геологических и геохимических данных. Целью работы является выделение на основе данных по молекулярному составу и концентрации н-алканов характерных типов ОВ для характеристики его происхождения, путей поступления и степени микробной деградации в донных отложениях губы Буор-Хая.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектом исследования являются донные отложения и многолетнемерзлые породы, собранные в полярно-ледовых буровых экспедициях 2014–2015 гг. в губе Буор-Хая [15–18]. Пробурен-

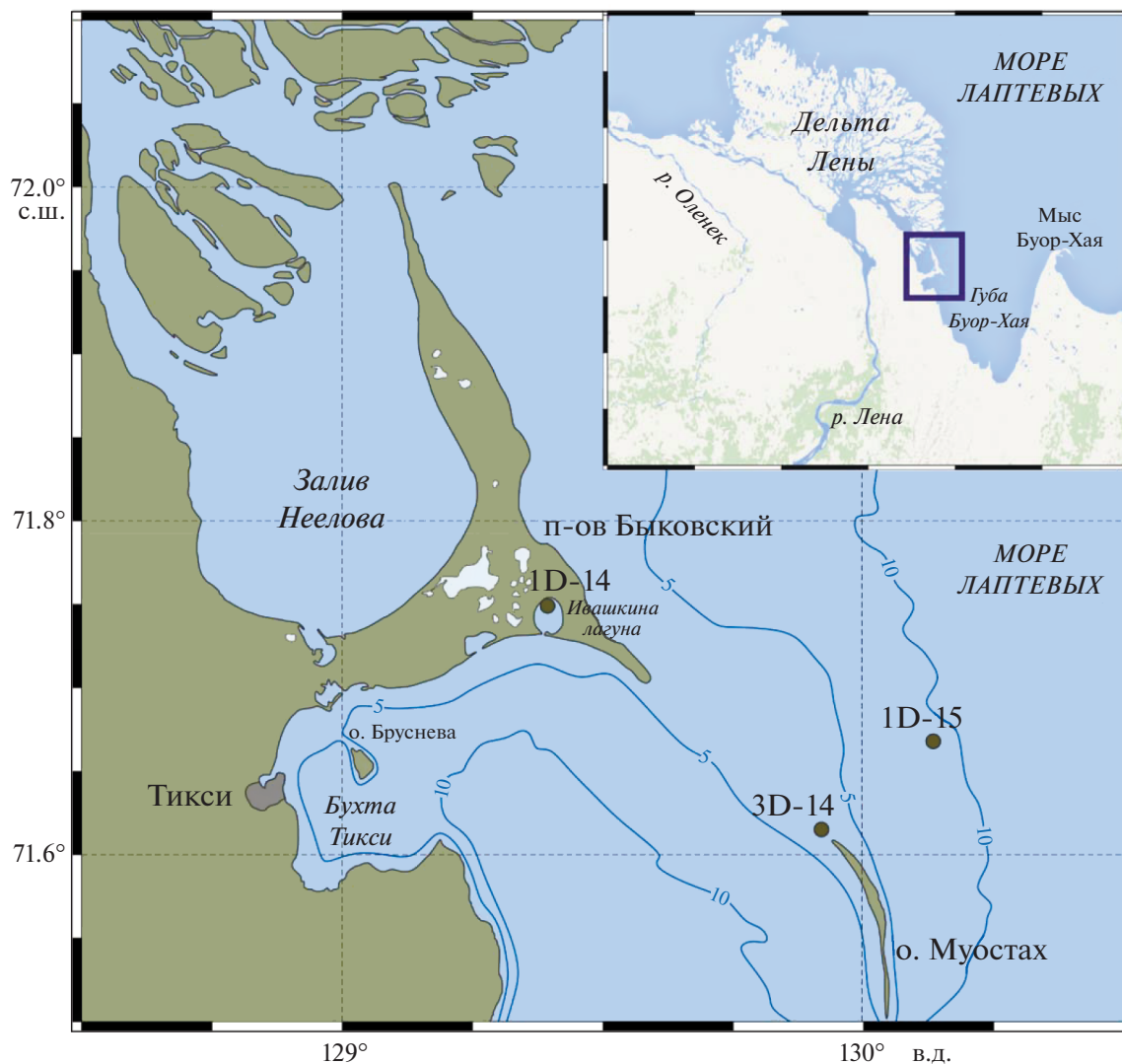


Рис. 1. Карта-схема расположения скважин.

ные скважины расположены в Ивашкиной лагуне (1D-14, глубина воды 3.1 м), близ северной оконечности о. Муостах (3D-14, глубина воды 2.7 м) и к северо-западу от него (1D-15, глубина воды 9.8 м) (рис. 1). Пробоподготовка заключалась в сушке проб (+55°C, 48 ч), их измельчении, экстракции дихлорметаном и очистке экстракта [22]. Определение концентрации органического углерода ($C_{орг}$) в пробах выполнено на элементном анализаторе Eurovector-EA3000 после кислотного удаления карбонатной составляющей [19].

Анализы молекулярного состава и содержания н-алканов выполнены на газовом хроматографе Shimadzu 2010 Plus с инжектором с программированием температуры ОСИ/РТV-2010 и пламенно-ионизационным детектором. Температурная программа инжектора: начальная температура +100°C (выдержка 30 с), далее нагрев со скоростью

100°C/мин до +340°C (выдержка 92 мин). Разделение проводили на колонке Restek Rxi-5HT (длина 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм, фаза 0.25 мкм) при программировании температуры термостата колонок. Начальная температура +50°C (выдержка 3 мин), затем подъем температуры со скоростью 4°C/мин до +340°C (выдержка 20 мин). Температура пламенно-ионизационного детектора +360°C. В качестве стандартов использованы смесь н-алканов C_{10} – C_{40} (Supelco) и скваллан (Sigma-Aldrich).

На основе результатов анализа молекулярного состава н-алканов были рассчитаны молекулярные индексы, отражающие генезис углеводородов и степень их альтерации: индексы нечетности HCPI (High carbon preference index) и ОСПИ (Overall carbon preference index), соотношения терригенных и аквагенных (Terrestrial to aquatic ratio,

Таблица 1. Перечень расчетных молекулярных индексов, использованных в исследовании

Индекс	Расчетная формула	Ссылка
НСРІ	$(\Sigma \text{Нечет } C_{25}-C_{33} + \Sigma \text{Нечет } C_{27}-C_{35})/2(\Sigma \text{Чет } C_{26}-C_{34})$	[25, 27]
ОСРІ	$(\Sigma \text{Нечет } C_{15}-C_{35} + \Sigma \text{Нечет } C_{17}-C_{35})/2(\Sigma \text{Чет } C_{16}-C_{34})$	[25, 27]
TAR	$(C_{27} + C_{29} + C_{31})/(C_{15} + C_{17} + C_{19})$	[24]
S/L	$\Sigma C_{10}-C_{22}/\Sigma C_{23}-C_{35}$	[28]
Paq	$(C_{23} + C_{25})/(C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31})$	[30]

TAR), коротко- и длинноцепочечных (Short-chain to long-chain n-alkanes ratio, S/L) гомологов, соотношение компонентов прибрежной и наземной растительности (Aquatic to terrestrial plant index, Paq) (табл. 1). Статистическая обработка результатов проведена с использованием программного пакета XLSTAT Premium v2016.02.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Природные обстановки позднечетвертичного осадконакопления и формирования рельефа дна в прибрежно-шельфовой зоне Арктики значительно изменялись в пространстве и времени, что привело к формированию сложной системы различных геологических структур, фаций и форм [4, 6, 13, 14, 37]. Современная прибрежная зона Северной Якутии сформирована в голоцене под влиянием речного стока Лены, термоабразии берегов, термокарста и термоэрозии [1, 2, 5, 33, 35]. Вскрытые бурением в заливе Буор-Хая толщи дисперсных отложений и многолетнемерзлых пород в основной массе представлены крупно- и среднезернистыми песками, основу которых составляют калийные минералы (кварц и полевой шпат), и характеризуются выраженной литолого-фациальной дифференциацией [15, 16]. Голоценовые осадки сложены продуктами термоабразии и трансформации криогенных отложений и представлены заиленными песками, глинами и алевролитами. В толщах повсеместно встречаются древесные остатки, включения мха и торфа, рассеянный гравийно-галечный материал и отдельные слои гальки. Ранее было показано, что донные отложения в губе Буор-Хая характеризуются континентальным генезисом, а в ОВ преобладает терригенная составляющая [9, 11, 20, 21, 39–43]. При этом вклад автохтонного ОВ носит подчиненный характер, что связано с низкой биопродуктивностью акватории залива и поступлением на дно больших количеств абразионного материала с континента [26, 31, 32, 38, 39].

Сопоставление индексов нечетности НСРІ и ОСРІ позволяет составить общую картину молекулярного состава n-алканов, охарактеризовать их генезис и степень биодegradации [25, 27]. Общее увеличение величины этих индексов отража-

ет поступление в осадки нетрансформированных липидов терригенного генезиса. По мере диагенетического созревания ОВ и появления в составе короткоцепочечных гомологов величина этих индексов, в первую очередь ОСРІ, постепенно снижается. Значение НСРІ больше отражает исходный генезис ОВ, снижаясь по мере увеличения доли планктоногенных и/или бактериальных липидов.

Расчитанные в исследованных пробах величины НСРІ и ОСРІ меняются в широких интервалах (0.67–9.00 и 0.61–5.86 соответственно) и отражают пульсирующую пространственно-временную динамику поступления ОВ в осадки и различную степень его микробного преобразования (рис. 2). Диаграмма НСРІ–ОСРІ позволила условно подразделить ОВ на три группы: А – терригенное ОВ, практически не трансформированное; Б – смешанное ОВ различной степени альтерации с доминирующим вкладом терригенных компонентов; В – смешанное ОВ, значительно трансформированное, с доминирующим вкладом гидрогенных компонентов. В отложениях скважин 1D-14 и 3D-14, пробуренных в непосредственной близости к континенту, отмечено повсеместное преобладание терригенных углеводородов высшей наземной растительности над гидрогенными (НСРІ во всех пробах >1). Планктоногенная доля n-алканов в большинстве случаев носит примесный характер и бактериально трансформирована [11, 20]. Отложения скв. 3D-14 характеризуются меньшей степенью биохимической альтерации терригенных липидов, о чем свидетельствует смещение точек на диаграмме в сторону увеличения НСРІ. Генезис n-алканов отложений скв. 1D-15, пробуренной в 10 км от берега, более разнообразен. В большинстве проб углеводороды характеризуются смешанным аллохтонно-автохтонным происхождением, но в ряде проб (группа В) отмечен преобладающий вклад трансформированных бактериями n-алканов гидробионтов (величины НСРІ и ОСРІ близки к 1 или ниже). Эта группа точек на диаграмме локализована в нижней левой части, и ни одна из проб скв. 1D-14 и 3D-14 в эту группу не входит.

Использование метода главных компонент (Principal component analysis, PCA) позволило

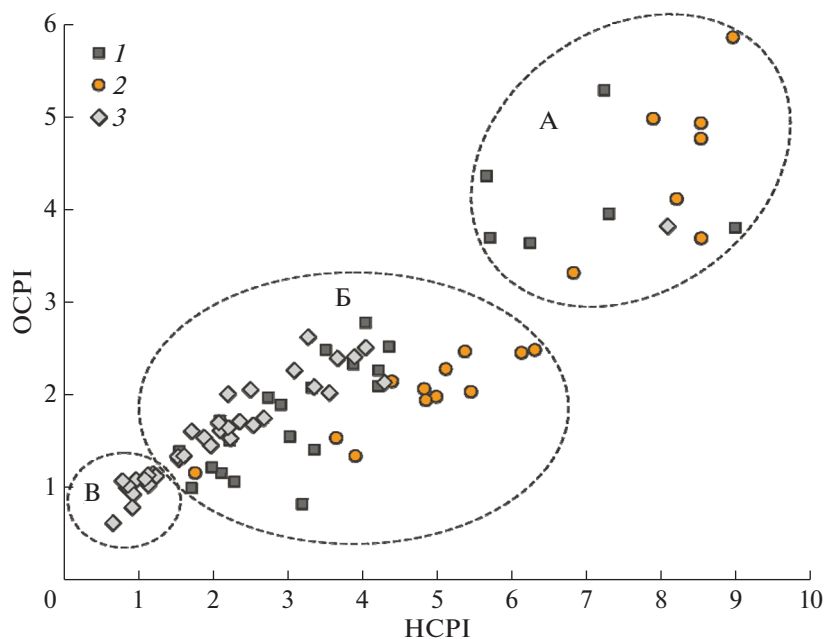


Рис. 2. Диаграмма индексов нечетности HCPI–OCPI проанализированных образцов. 1 – образцы скважины 1D-14; 2 – образцы скважины 3D-14; 3 – образцы скважины 1D-15.

значительно расширить информационный потенциал полученных данных по молекулярному составу и концентрации н-алканов. В обработку были взяты рассчитанные индексы HCPI, OCPI, TAR, S/L, Paq, а также общая концентрация н-алканов в осадке в пересчете на сухую массу (Σ Alk). В результате PCA анализа было выделено пять групп ОБ, различающихся по составу углеводородов (рис. 3). К группам I, II и III относятся образцы из скв. 1D-14 и 3D-14, к группам IV и V – образцы 1D-15. Фактором, разделившим проанализированные образцы на PCA диаграмме по скважинам, является концентрация н-алканов в осадках, которая в отложениях скв. 1D-15 в разы больше по сравнению с 1D-14 и 3D-14 (67.5 мкг/г против 17.8 и 4.28 мкг/г соответственно).

Молекулярные спектры н-алканов I группы характеризуются высоким содержанием высокомолекулярных гомологов C_{25} – C_{35} с максимумами C_{29} и C_{31} (рис. 4а), при незначительном присутствии короткоцепочечных гомологов и средней концентрации н-алканов в осадках 18.6 мкг/г. К этой группе относятся горизонты 0, 96, 1142, 1200, 1706, 2119 см скв. 1D-14 и 155, 310, 402, 422, 896, 1170, 1740 см скв. 3D-14. Их отличают максимальные значения индексов HCPI, OCPI, TAR и минимальные S/L, Paq (табл. 2), что указывает на хорошую сохранность липидов высших растений, захоронившихся в осадках приконтинентальной части залива Буор-Хая. Эта группа ОБ совпадает с типом А, выделенным по диаграмме HCPI–OCPI. Исключение составляет горизонт 612 см скв. 1D-15,

который характеризуется высокими значениями индексов нечетности, но сильно отличается по другим индексам и общей концентрации н-алканов (рис. 4е).

В группе II по-прежнему доминируют терригенные гомологи C_{29} и C_{31} , однако возрастает доля

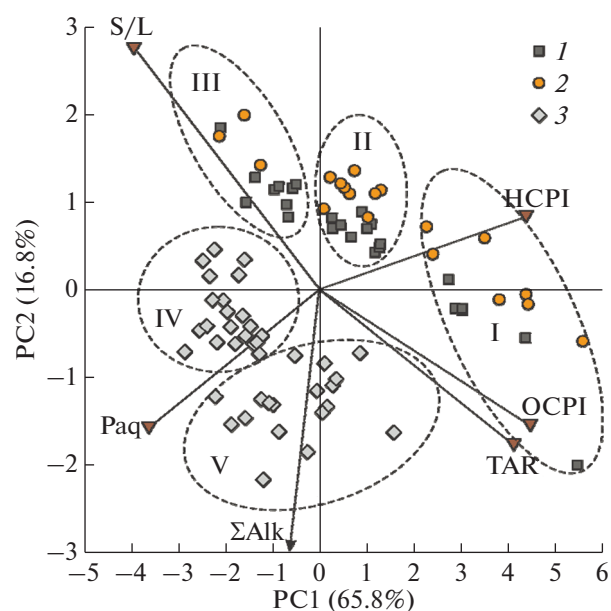


Рис. 3. Результаты обработки полученных данных методом главных компонент. Точка Σ Alk соответствует координатам -1.84 ; -8.48 на диаграмме. 1 – образцы скважины 1D-14; 2 – образцы скважины 3D-14; 3 – образцы скважины 1D-15.

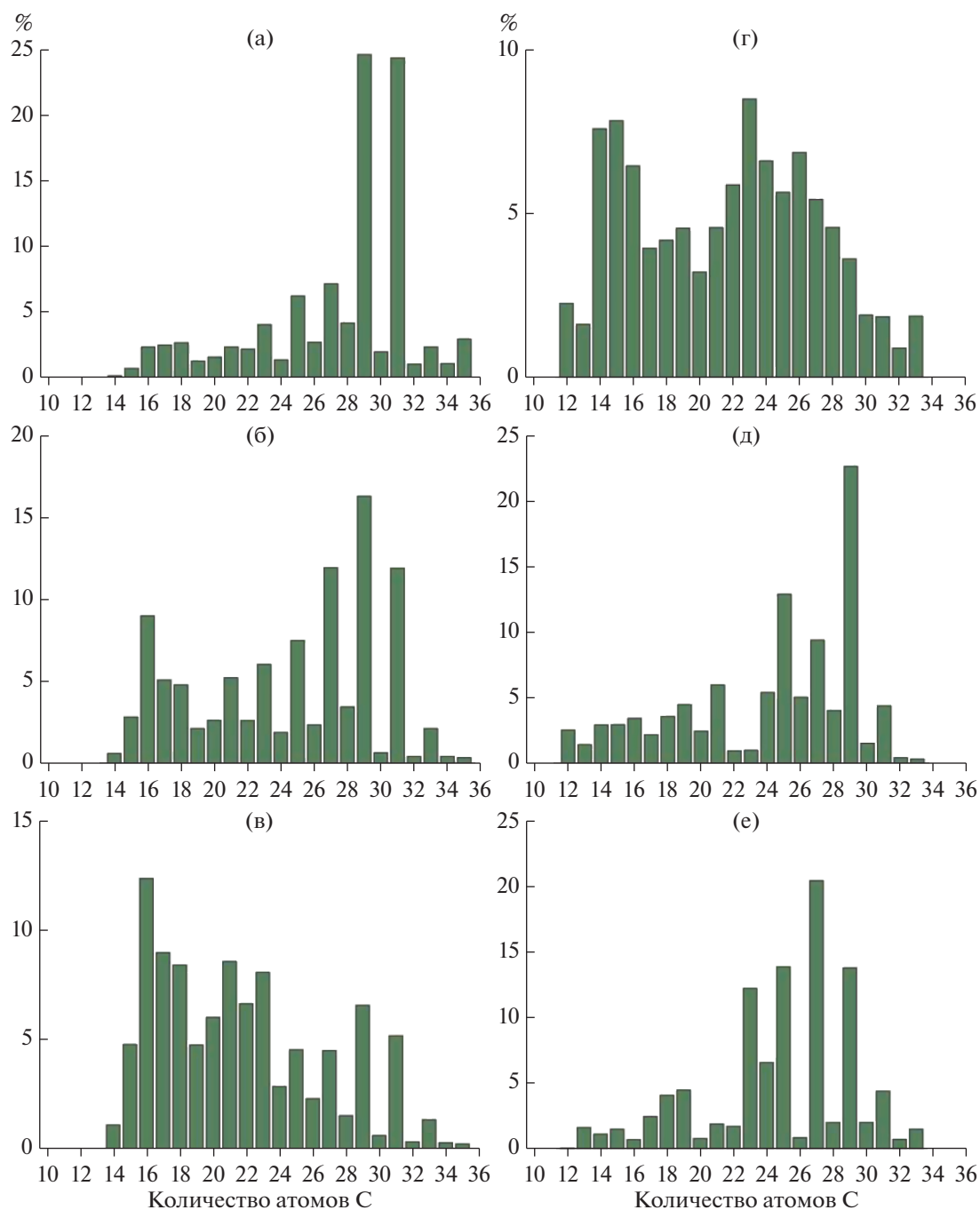


Рис. 4. Примеры молекулярных спектров *n*-алканов в проанализированных образцах. (а) – горизонт 0 см скв. 1D-14, группа I; (б) – горизонт 834 см скв. 3D-14, группа II; (в) – горизонт 1475 см скв. 3D-14, группа III; (г) – горизонт 3248 см скв. 1D-14, группа IV; (д) – горизонт 395 см скв. 1D-15, группа V; (е) – горизонт 612 см скв. 1D-15, группа V.

гомологов C_{23} – C_{27} , маркирующих компоненты прибрежной флоры литоральных зон и водоемов (рис. 4б). Увеличивается доля низкомолекулярных гомологов, маркирующих планктоногенное ОВ, появляются характерные компоненты бактериального генезиса, указывающие на протекание начальных стадий альтерации *n*-алканов. Это отражается на общем снижении НСПИ, ОСПИ, ТАР и

увеличении Раq и S/L. В эту группу вошла большая часть горизонтов скв. 1D-14 и 3D-14: 296, 415, 448, 546, 1486, 1631, 1743, 2059, 2087, 3597 см и 845, 1057, 1249, 1334, 1414, 1450, 1471, 1499 1540 см соответственно. Среднее содержание *n*-алканов минимальное из всех исследованных групп – 8.92 мкг/г сухого осадка. Эта группа характеризуется низкой степенью биохимической альтерации и смешан-

Таблица 2. Интервалы значений органо-геохимических параметров исследованных донных отложений по выделенным типам распределений *n*-алканов. *N* – количество проб

Тип ОВ	<i>N</i>	$C_{орг}, \%$	НСРІ	ОСРІ	TAR	S/L	Ра _q	$\Sigma Alk, \text{мкг/г}$
I	13	0.99–23.1	5.67–9.00	3.31–5.86	7.28–33.1	0.11–0.30	0.06–0.54	1.83–61.9
		4.44	7.60	4.33	16.3	0.20	0.25	18.6
II	19	0.95–3.75	2.75–6.32	1.40–2.78	1.95–6.30	0.31–0.79	0.22–0.57	1.20–20.0
		1.74	4.43	2.19	3.92	0.52	0.32	8.92
III	12	0.90–4.07	1.56–3.92	0.81–1.71	0.70–6.02	0.65–1.64	0.25–0.66	1.10–19.3
		1.85	2.47	1.28	1.94	1.09	0.49	9.50
IV	23	0.04–15.2	0.67–3.57	0.61–2.01	0.62–2.17	0.56–1.33	0.48–0.75	35.2–89.3
		1.66	1.44	1.22	1.33	0.93	0.65	57.9
V	16	0.08–6.26	1.54–8.10	1.30–3.81	1.80–5.11	0.27–0.81	0.07–0.67	60.9–106
		1.63	3.19	2.10	3.46	0.56	0.44	81.3

ным генезисом *n*-алканов с доминированием в их составе компонентов наземной и прибрежной растительности.

Для группы III характерно полимодальное распределение *n*-алканов в спектрах (рис. 4в). Сильно возрастает доля короткоцепочечных четных гомологов, свидетельствующих об интенсивном бактериальном преобразовании углеводов. Доля терригенных высокомолекулярных гомологов заметно снижается. Эта группа представлена горизонтами 1039, 1218, 1358, 1796, 1901, 1914, 3154, 3447, 3782 см скв. 1D-14 и 10, 1080, 1475 скв. 3D-14. Величины НСРІ, ОСРІ, TAR ниже по сравнению с группами I и II, а Ра_q и S/L заметно выше. Подобная картина свидетельствует об увеличении доли гидрогенной компоненты, существенно преобразованной бактериями, и общем снижении высокомолекулярной терригенной составляющей.

Группа IV относительно других отличается наибольшим вкладом компонентов прибрежной растительности, бактерий и планктона, о чем свидетельствуют высокие значения Ра_q и S/L и низкие НСРІ, ОСРІ и TAR, отражающие значительную биохимическую альтерацию ОВ и общее снижение массовой доли гомологов наземной растительности в составе углеводов (рис. 4г). Средняя концентрация *n*-алканов заметно выше (57.9 мкг/г). В эту группу вошли горизонты 675, 794, 852, 1249, 1347, 1483, 1624, 1662, 1800, 2170, 2210, 2321, 2402, 2545, 2604, 2648, 2670, 2712, 2780, 3146, 3200, 3248, 3304 см скв. 1D-15. Сравнительно с диаграммой НСРІ–ОСРІ (рис. 2) эти горизонты соответствуют группе В (минимальные значения индексов нечетности) и частично Б.

В группу V вошли горизонты 0, 110, 210, 280, 321, 395, 510, 612, 750, 1114, 1195, 1424, 1548, 1697, 2221, 2254 см скв. 1D-15 (рис. 4д, 4е). По молекулярному составу *n*-алканов эта группа близка к группе II, однако отличается высокой их концен-

трацией в осадках (81.3 мкг/г), резким снижением массовой доли C_{31} и большим вкладом гомологов C_{23} – C_{25} , маркирующих ОВ прибрежной растительности, что отражается на общем увеличении Ра_q (табл. 2).

На рис. 5 представлено усредненное процентное соотношение *n*-алканов терригенного (наземная и прибрежная флора), планктоногенного и бактериального генезиса по пяти выделенным группам. Как было показано ранее, типы распределений *n*-алканов II и V очень близки по молекулярному составу, но различаются по концентрации в осадках. Для группы V соотношение компонентов континентальной и прибрежной растительности смещено в пользу последней по сравнению с группой II, что подтверждается значениями индексов НСРІ и Ра_q. При этом их суммарные доли (наземная + прибрежная флора) практически равны. Группу I отличает доминирование липидов высших растений континентального происхождения над планктоногенными и бактериальными. Группы III и IV характеризуются максимальным вкладом *n*-алканов гидробионтов и бактерий, на долю которых приходится чуть больше 50%. Группа IV отличается максимальным вкладом компонентов прибрежной растительности (29%) и минимальной из всех групп долей *n*-алканов континентальной флоры (20%).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере трех буровых профилей из залива Буор-Хая продемонстрированы принципиальные различия молекулярного состава и концентрации *n*-алканов, отражающие пространственно-временные неоднородности их поступления и захоронения в осадках. Исследованные донные отложения и многолетнемерзлые породы характеризуются смешанным составом *n*-алканов, среди которых доминирует терригенная компонента

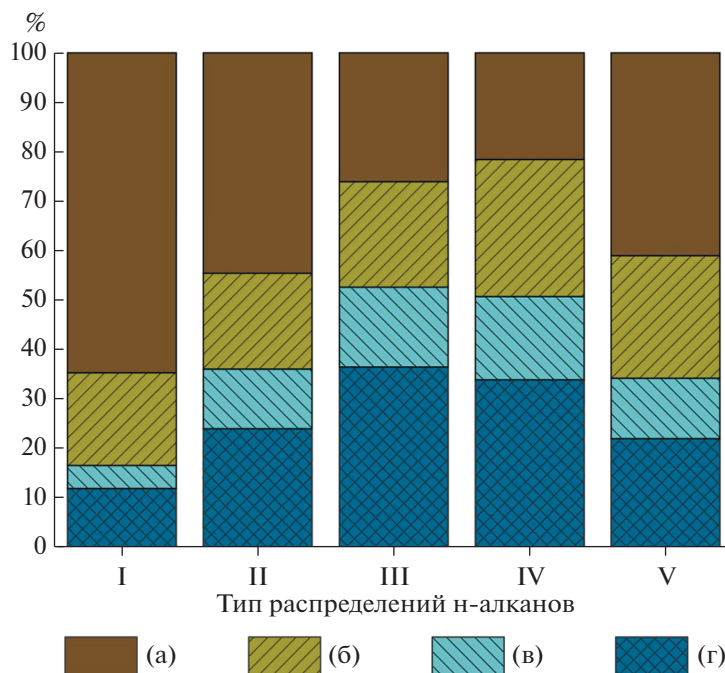


Рис. 5. Среднее относительное содержание н-алканов наземной (а) и прибрежной (б) растительности, гидробионтного (в) и бактериального (г) генезиса в выделенных методом главных компонент группах ОВ.

независимо от криогенного состояния толщ. Общий вклад н-алканов прибрежной растительности и гидробионтов в отдалении от континента возрастает наряду с общим ростом концентрации н-алканов в осадках (в среднем 67.5 мкг/г), в то время как отложения из скважин, пробуренных близ береговой линии, выделяются общим снижением их концентрации (в среднем 11.9 мкг/г). Отложения скважин 1D-14 (Ивашкина лагуна) и 3D-14 (близ о. Муостах), пробуренных в непосредственной близости к континенту, отличаются заметным обогащением н-алканами высшей наземной растительности, поступавшими с суши. В свою очередь, толщи отложений скважины 1D-15, пробуренной к северо-востоку от о. Муостах в 10 км от континента, характеризуются более высоким вкладом н-алканов планктоногенного и бактериального генезиса, однако терригенная составляющая по-прежнему доминирует.

Использованный в настоящей работе набор данных и молекулярных индексов в сочетании с методом главных компонент позволил выделить характерные типы молекулярных спектров н-алканов, различающиеся по генезису, степени бактериального преобразования и концентрации в осадках. Было показано, что на сравнительно небольшом расстоянии от континента состав и концентрация углеводородов заметно меняется, что объясняется пространственной динамикой потоков ОВ в условиях позднечетвертичного эпиконтинентального морфолитогенеза на шельфе моря

Лаптевых. Использование в качестве маркеров других классов ОВ (например, фенолов лигнина, гуминовых и жирных кислот) в сочетании с литолого-геохимическими данными и вышеописанным подходом позволит значительно расширить информационный потенциал ОВ как индикатора природных процессов в биосфере.

Источники финансирования. Анализы выполнены на базе ИО РАН и ЦКП “Дальневосточный центр структурных исследований” ИХ ДВО РАН при финансовой поддержке РФФ (проект № 19-77-10044). Обобщение полученных результатов выполнено в рамках тем госзаданий ИО РАН (№ 0128-2021-0005) и ИХ ДВО РАН (№ 0205-2021-0002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арэ Ф.Э. Термоабразия морских берегов. М.: Наука, 1980. 159 с.
2. Большаянов Д.Ю., Макаров А.С., Шнайдер В. и др. Происхождение и развитие дельты реки Лены. СПб.: ААНИИ, 2013. 268 с.
3. Гринько А.А., Гончаров И.В., Шахова Н.Е. и др. Характерные особенности молекулярного состава органического вещества осадков моря Лаптевых в районах аномального выброса метана // Геология и геофизика. 2020. Т. 61. № 4. С. 560–585.
4. Дударев О.В., Чаркин А.Н., Шахова Н.Е. и др. Современный литоморфогенез на восточно-арктическом шельфе России. Томск: Изд-во ТПУ, 2016. 192 с.

5. Куницкий В.В. Криолитология низовья Лены. Якутск: ИМЗ СО АН СССР, 1989. 164 с.
6. Павлидис Ю.А., Никифоров С.Л. Обстановки морфолитогенеза в прибрежной зоне Мирового океана. М.: Наука, 2007. 455 с.
7. Пересыпкин В.И., Романкевич Е.А. Биогеохимия лигнина. М.: ГЕОС, 2010. 340 с.
8. Петрова В.И., Батова Г.И., Куршева А.В. и др. Углеводородные молекулярные маркеры как индикаторы особенностей позднекайнозойского осадконакопления на Американо-Азиатской континентальной окраине (Северный Ледовитый океан) // Геология и геофизика. 2020. Т. 61. № 4. С. 546–559.
9. Погодаева Т.В., Ходжер Т.В., Жученко Н.А. и др. Поступление органического вещества в залив Буор-Хая (море Лаптевых) // Геология и геофизика. 2017. Т. 58. № 5. С. 739–752.
10. Романкевич Е.А. Геохимия органического вещества в океане. М.: Наука, 1977. 256 с.
11. Романкевич Е.А., Ветров А.А., Беляев Н.А. и др. Алканы в четвертичных отложениях моря Лаптевых // Докл. РАН. 2017. Т. 472. № 1. С. 72–75.
12. Романкевич Е.А., Ветров А.А., Пересыпкин В.И. Органическое вещество Мирового океана // Геология и геофизика. 2009. Т. 50. № 4. С. 401–411.
13. Романовский Н.Н. Основы криогенеза литосферы. М.: Изд-во МГУ, 1993. 336 с.
14. Система моря Лаптевых и прилегающих морей Арктики: современное состояние и история развития / Под ред. Кассенс Х. и др. М.: Изд-во МГУ, 2009. 608 с.
15. Ульянцев А.С., Братская С.Ю., Дударев О.В. и др. Литолого-геохимическая характеристика морфолитогенеза в губе Буор-Хая // Океанология. 2020. Т. 60. № 3. С. 407–417.
16. Ульянцев А.С., Братская С.Ю., Привар Ю.О. Гранулометрические характеристики донных отложений губы Буор-Хая // Океанология. 2020. Т. 60. № 3. С. 452–465.
17. Ульянцев А.С., Братская С.Ю., Романкевич Е.А. и др. О гранулометрическом составе голоцен-плейстоценовых отложений моря Лаптевых (залив Буор-Хая) // Докл. РАН. 2016. Т. 467. № 2. С. 206–210.
18. Ульянцев А.С., Лобковский Л.И., Жаворонков А.В. и др. Проблемы изучения Арктического шельфа: опыт системных геолого-геохимических исследований в море Лаптевых // Океанология. 2015. Т. 55. № 6. С. 1016–1022.
19. Ульянцев А.С., Романкевич Е.А., Братская С.Ю. и др. Органический и карбонатный углерод в многолетнемерзлых и талых отложениях губы Буор-Хая (море Лаптевых) // Докл. РАН. 2017. Т. 473. № 6. С. 709–713.
20. Ульянцев А.С., Романкевич Е.А., Братская С.Ю. и др. Характеристика четвертичного осадконакопления на шельфе моря Лаптевых по молекулярному составу n-алканов // Докл. РАН. 2017. Т. 473. № 5. С. 600–604.
21. Ульянцев А.С., Романкевич Е.А., Пересыпкин В.И. и др. Лигнин как индикатор среды осадконакопления на Арктическом шельфе // Докл. РАН. 2016. Т. 467. № 1. С. 75–80.
22. Шульга Н.А., Пересыпкин В.И., Ревельский И.А. Изучение состава n-алканов в образцах гидротермальных отложений Срединно-Атлантического хребта с помощью метода газовой хроматографии/масс-спектрометрии // Океанология. 2010. Т. 50. № 4. С. 515–523.
23. Bakar N.A., Tay K.S., Omar N.Y.M.J. et al. The geochemistry of aliphatic and polar organic tracers in sediments from Lake Bera, Malaysia // Appl. Geochem. 2011. V. 26. P. 1433–1445.
24. Bourbonniere R.A., Meyers P.A. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie // Limnol. Oceanogr. 1996. V. 41. P. 352–359.
25. Bray E.E., Evans E.D. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds // Geochim. Cosmochim. Acta. 1961. V. 22. P. 2–15.
26. Charkin A.N., Dudarev O.V., Semiletov I.P. et al. Seasonal and interannual variability of sedimentation and organic matter distribution in the Buor-Khaya Gulf: the primary recipient of input from Lena River and coastal erosion in the southeast Laptev Sea // Biogeosciences. 2011. V. 8. P. 2581–2594.
27. Cooper J.E., Bray E.E. A postulated role of fatty acids in petroleum formation // Geochim. Cosmochim. Acta. 1963. V. 27. P. 1113–1127.
28. Engel M.H., Macko S.A. Organic Geochemistry. Principles and Applications. New York: Plenum Press, 1993. 185 p.
29. Feng X., Gustafsson Ö., Holmes R.M. et al. Multi-molecular tracers of terrestrial carbon transfer across the pan-Arctic: comparison of hydrolyzable components with plant wax lipids and lignin phenols // Biogeosciences. 2015. V. 12. P. 4841–4860.
30. Ficken K.J., Li B., Swain D.L. et al. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes // Org. Geochem. 2000. V. 31. P. 745–749.
31. Günther F., Overduin P.P., Sandakov A.V. et al. Short- and long-term thermo-erosion of ice-rich permafrost coasts in the Laptev Sea region // Biogeosciences. 2013. V. 10. P. 4297–4318.
32. Günther F., Overduin P.P., Yakshina I.A. et al. Observing Muostakh disappear: permafrost thaw subsidence and erosion of a ground-ice-rich island in response to arctic summer warming and sea ice reduction // The Cryosphere. 2015. V. 9. P. 151–178.
33. Lantuit H., Atkinson D., Overduin P.P. et al. Coastal erosion dynamics on the permafrost-dominated Bykovsky Peninsula, north Siberia, 1951–2006 // Polar Res. 2011. V. 30. Article 7341.
34. Medeiros P.M., Simoneit B.R.T. Multi-biomarker characterization of sedimentary organic carbon in small rivers draining the Northwestern United States // Org. Geochem. 2008. V. 39. P. 52–74.
35. Morgenstern A., Ulrich M., Günther F. et al. Evolution of thermokarst in East Siberian ice-rich permafrost: A case study // Geomorphology. 2013. V. 201. P. 363–379.
36. Romankevich E., Vetrov A. Organic matter // Encyclopedia of marine geosciences / Eds. Harff J., Mechede M., Petersen S., Thiede J. Springer, 2016. P. 596–602.

37. Romanovskii N.N., Hubberten H.-W., Gavrillov A.V. et al. Permafrost of the east Siberian Arctic shelf and coastal lowlands // *Quat. Sci. Rev.* 2004. V. 23. P. 1359–1369.
38. Sanchez-Garcia L., Vonk J.E., Charkin A.N. et al. Characterization of three regimes of collapsing Arctic Ice Complex deposits on the SE Laptev Sea coast using biomarkers and dual carbon isotopes // *Permafrost and Periglac. Process.* 2014. V. 25. P. 172–183.
39. Schirrmeister L., Grigoriev M.N., Strauss J. et al. Sediment characteristics of a thermokarst lagoon in the northeastern Siberian Arctic (Ivashkina Lagoon, Bykovsky Peninsula) // *Arctos.* 2018. V. 4. Article 13.
40. Schirrmeister L., Kunitzky V., Grosse G. et al. Sedimentary characteristics and origin of the Late Pleistocene Ice Complex on north-east Siberian Arctic coastal lowlands and islands – A review // *Quatern. Int.* 2011. V. 241. P. 3–25.
41. Schirrmeister L., Siebert C., Kunitzky V.V. et al. Late Quaternary ice-rich permafrost sequences as a paleoenvironmental archive for the Laptev Sea Region in northern Siberia // *Int. J. Earth Sciences.* 2002. V. 91. P. 154–167.
42. Schirrmeister L., Siebert C., Kuznetsova T. et al. Paleo-environmental and paleoclimatic records from permafrost deposits in the Arctic region of Northern Siberia // *Quaternary International.* 2002. V. 89. P. 97–118.
43. Siebert C., Schirrmeister L., Babiy O. The sedimentological, mineralogical and geochemical composition of Late Pleistocene deposits from the Ice Complex on the Bykovsky Peninsula, Northern Siberia // *Polarforschung.* 2002. V. 70. P. 3–11.
44. Simoneit B.R.T., Lein A.Yu., Peresyphkin V.I. et al. Composition and origin of hydrothermal petroleum and associated lipids in the sulfide deposits of the Rainbow field (Mid-Atlantic Ridge at 36 °N) // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2004. V. 68. P. 2275–2294.
45. Stein R., Macdonald R.W. The organic carbon cycle in the Arctic Ocean. Berlin: Springer, 2004. 363 p.
46. Tesi T., Semiletov I., Hugelius G. et al. Composition and fate of terrigenous organic matter along the Arctic land–ocean continuum in East Siberia: Insights from biomarkers and carbon isotopes // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2014. V. 133. P. 235–256.

Geochemical Typing of Organic Matter in the Bottom Sediments Based on Molecular Composition of Saturated Aliphatic Hydrocarbons

A. S. Ulyantsev^{a, #}, N. A. Prokuda^{a, b, ##}, E. A. Streltsova^a, N. A. Belyaev^a, and E. A. Romankevich^a

^a*Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

^b*Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia*

[#]*e-mail: uleg85@gmail.com*

^{##}*e-mail: nataprokuda@gmail.com*

The paper presents approaches to the typing of organic matter (OM) from the bottom sediments based on molecular indicators and statistical analysis. Based on the results of the analysis of molecular composition and concentration of saturated hydrocarbons (n-alkanes) in thawed and permafrost deposits from the Buor-Khaya Bay (Laptev Sea), specific types of n-alkane composition were identified. Principal component analysis allowed to identify five types of molecular spectra that differ in origin, degree of bacterial transformation, and concentration of n-alkanes. It was found that at a relatively small distance (10 km) from the continent, the composition and concentration of n-alkanes change drastically, which is explained by the spatial dynamics of OM fluxes in the conditions of Late Quaternary epicontinental morpholithogenesis of the Laptev Sea. A contribution of coastal vegetation and aquatic components away from the continent increases markedly along with the overall increase in n-alkanes concentration, while deposits from coastal shallow waters differ in dominance of terrigenous homologues and general decrease of n-alkane concentration. The influence of cryogenesis on the molecular composition of hydrocarbons in the studied deposits was not revealed.

Keywords: Arctic, coastal zone, bottom sediments, organic matter, n-alkanes, molecular indices, principal component analysis