

551.352(265.3)

УДК 551.35(265.3)

**ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В ПОВЕРХНОСТНОМ
СЛОЕ ОСАДКОВ ЗАПАДНОГО ШЕЛЬФА КАМЧАТКИ
И ЗАЛИВА ШЕЛИХОВА**

Т. Л. ВИНОГРАДОВА

Для выяснения источников биологической продуктивности весьма важно изучение органического вещества морских осадков.

В последние 30 лет широко проводились исследования по изучению органического вещества в современных осадках (А. Д. Архангельский, П. Д. Траск, М. В. Кленова, Т. И. Горшкова, Н. М. Страхов, В. В. Вебер, А. И. Горская, П. В. Смит, П. Л. Безруков, В. Н. Флоровская, Н. М. Вихренко, К. Ф. Родионова, Е. А. Романкевич, О. К. Бордовский). В результате этих работ был изучен состав органического вещества, его распределение в поверхностном слое осадка и процессы преобразования этого вещества при диагенезе и катагенезе.

Целью настоящей работы было изучение состава и распределения органического вещества донных отложений на западном шельфе Камчатки и в заливе Шелихова. Материал для данной работы был собран автором во время участия его в экспедиции, организованной Тихоокеанским и Всесоюзным научно-исследовательским институтами рыбного хозяйства и океанографии. Работы проводились на СРТ «Байдар» в 1965 г., с борта которого было взято 150 проб донных отложений. Были использованы также пробы 1962—1964 гг., собранные в аналогичных экспедициях на СРТ «Изумруд» и «Ала-тырь» (рис. 1).

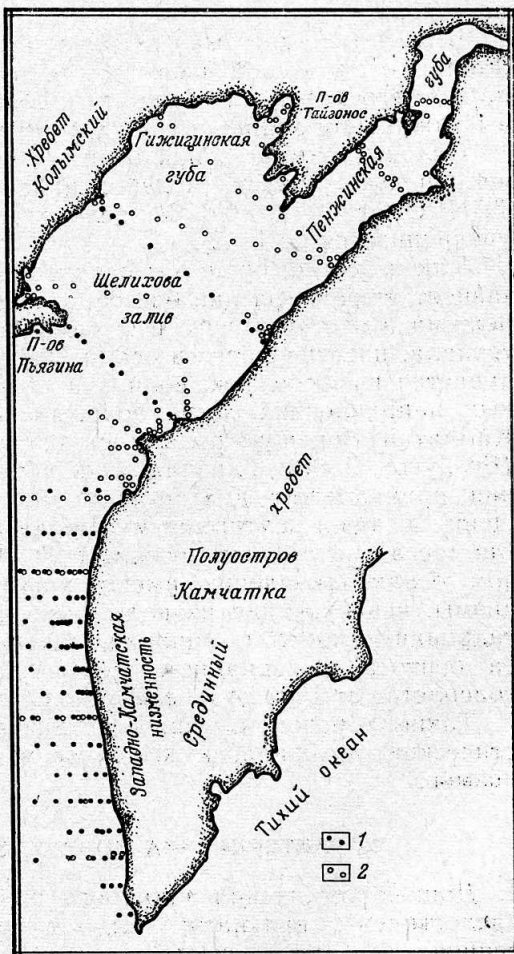


Рис. 1. Схема расположения станций:
1 — станции разных судов 1962—1964 гг.,
2 — станции СРТ «Байдар» 1965 г.

Органическое вещество изучали в 96 пробах донных осадков сбора 1965 г. и 73 пробах 1962 г. При помощи люминесцентнобитуминологического метода (Флоровская, 1957) были выделены хлороформенный и спиртобензоловый экстракты. Колориметрическим методом выявляли гуминовые кислоты.

Было проведено изучение химического состава битумоидов при помощи методов инфракрасной спектроскопии и люминесцентноспектрального. В пробах качественно определяли растительные пигменты. Гранулометрический анализ, определения содержания органического вещества (C_{org}), карбонатности и аморфного кремнезема были выполнены химической лабораторией Арктического и Антарктического научно-исследовательского института по стандартным методикам. Определение видов диатомовых водорослей и их количественный подсчет проведен в микрорепалеонтологической лаборатории ИОАН О. Г. Козловой.

Район работ охватывает западный шельф и верхнюю часть склона Камчатки и залив Шелихова, включая самые северные его части: Гижигинскую и Пенжинскую губы. Он расположен между 51° и 62° параллелями и ограничен 154° и 156° меридианами на юге и 154° — 162° на севере.

Шельф обладает малым наклоном и служит прямым продолжением Западно-Камчатской низменности (Г. Б. Удинцев, 1957 г.). Средний наклон его равен пяти минутам. Меньшие углы наклона наблюдаются в Пенжинском заливе и к западу от устья р. Морошечной — три минуты.

Склон занимает подводный цоколь Камчатки. Он имеет больший, чем шельф, наклон, колеблющийся на западном склоне котловины ТИНРО от 20 до $40'$. В желобе залива Шелихова крутизна склона увеличивается до 1 — 2° .

Как известно, процессы осадкообразования в современных водоемах зависят от рельефа дна бассейна, гидрологического и гидрохимического режима и поступающего в осадок материала. Качественный состав материала, поступающего в осадки западного шельфа Камчатки, обуславливается выносом рек, волновой и ледовой абразией. При благоприятных направлениях ветра эоловым путем приносится пепел вулканов Камчатки. Большую роль в осадконакоплении имеет биогенный фактор. (Безруков, 1960). Главная роль в процессе биогенного осадконакопления принадлежит диатомовым водорослям, обуславливающим обогащение осадков аутигенным кремнеземом и органическим веществом. Биомасса диатомовых достигает 20 г/м^3 . Меньшее значение при биогенном осадконакоплении имеют кремнистые губки и различные организмы, извлекающие из воды карбонат кальция (балахны, моллюски гидроидные кораллы, мшанки, морские ежи, серпулиды и др.). Биомасса бентоса на западном шельфе Камчатки и в заливе Шелихова колеблется от 1000 до 50 г/м^2 (Савилов, 1961).

Таким образом, с суши в осадки поступает терригенный и пирокластический материал, к которому в море добавляются остатки организмов.

ХАРАКТЕРИСТИКА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ОСАДКОВ

Донные отложения западного шельфа Камчатки залива Шелихова представлены: валунами, галькой, гравием, крупным песком с включением гальки и гравия, средним, мелким и илистым песком (крупным алевритом). У нижнего южного края западного шельфа Камчатки, а также в северо-западном углу залива Шелихова распространены илистые отложения. Галечно-гравийные грунты занимают обшир-

ную область Пенжинской губы, горло залива Шелихова, небольшие пространства в бухтах залива и узкой прерывистой полосой протягиваются вдоль западного берега Камчатки. В рассеянном состоянии гравий и галька присутствуют повсюду во всех тонкозернистых осадках. Распространение грубообломочного материала связано с огромной скоростью придонных течений, затрудняющих отложение тонкозернистого материала. На камнях и гальке благодаря большой подвижности вод развито огромное количество разнообразной фауны: губки, гидрокораллы, мшанки, брахиоподы, асцидии, баянусы, ракообразные, морские звезды. Близ горла залива Шелихова обломки гидроидных кораллов *Stylaster* встречаются в таком количестве, что осадки могут быть названы кораллово-галечными (Безруков, 1960).

Песчаные отложения (пески средние, крупные и мелкие) с включением гравийного и галечного материала вдоль всего побережья района работ оконтуриваются примерно изобатой в 50 м и лишь у входа в залив Шелихова, спускаются до глубины 350 м. Ниже по склону на глубине 50—150 м распространены илистые пески, которые спускаются до глубины 300 м в районе большого выступа отмели к западу от р. Морошечной и у края отмели залива Шелихова.

Песчанистые илы занимают край западного шельфа Камчатки и верхнюю часть склона на глубине от 150 до 350 м, а в спокойной в гидродинамическом отношении Гижигинской губе (северо-западный угол залива Шелихова) распространены на глубине 60—200 м.

На юге в области Камчатского склона глубже 350 м отлагаются илы, сменяющиеся ниже по склону глинистыми илами. В Гижигинской губе эти же осадки встречаются на глубинах 75—100 м и на 18—20 м в отдельных ее закрытых бухтах. Окраска илистых осадков во влажном состоянии зеленовато-серая; местами встречаются черные включения гидротроилита (сульфида серы).

Хорошо прослеживается закономерная смена одного типа осадка другим, связанная с изменением глубины его залегания на шельфе и склоне.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ОСАДКОВ АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА

Современные донные осадки Охотского моря обогащены кремнеземом. Как уже указывалось выше, основным поставщиком кремнезема являются диатомовые водоросли, а на отдельных участках отмели — кремнистые спиккулы губок (Безруков, 1960). Остальные организмы не оказывают существенного влияния на накопление аутигенного кремнезема. П. Л. Безруковым приводятся для Охотского моря пределы колебания содержания аутигенного кремнезема от 9,08% в мелко-алевритовых илах до 56% в глинистых илах. Для залива Шелихова распределение кремнезема им не дается.

Т а б л и ц а 1
Содержание аутигенного кремнезема в различных типах осадка
(в % на натуральный сухой осадок)

Тип осадка	Число анализов	Пределы колебания	Среднее значение
Илистый песок	4	0,83—3,40	2,52
Песчанистый ил	5	2,29—7,44	4,33
Ил	2	5,02—10,24	7,61
Глинистый ил	7	11,43—28,27	20,32

Содержание аутигенного кремнезема в поверхностном слое осадков шельфа в различных гранулометрических типах, по нашим данным, приведено в табл. 1.

Из данных таблицы видно, что количество SiO_2 аут. возрастает по мере уменьшения дисперсности осадка и глинистые илы по существующей классификации можно отнести к слабокремнистым. Они встречаются на юго-западе материкового склона Камчатки и в центре Гижигинской губы, где наличие слабокремнистых осадков до сих пор не было установлено. Оказалось, что в этой губе на глубинах 80—100 м происходит накопление скелетов диатомовых.

Глинистые слабокремнистые илы в шлифе (под микроскопом) представлены массой диатомового детрита и глинистого вещества, целыми формами диатомей и отдельными минеральными зернами алевроитовой размерности. Среди зерен встречаются как терригенные минералы: плагиоклазы, роговая обманка, пироксены и другие, так и аутигенные минералы: пирит и марказит, образованные по створкам диатомей.

По определению О. Г. Козловой, среди диатомовых водорослей преобладают грубые неритические виды, в которых доминируют *Barteriosira fragilis* Grun, в меньшем количестве встречаются *Thalassiosira grvida* Cl., *Fragilaria cylindrus* Grun, *Fragilaria oceanica* Cl. Общее количество диатомовых водорослей колеблется от 2 352 000—3 168 000 клеток на 1 г осадка. Неритическая флора диатомовых находится в первичном залегании. Встреченные виды доминируют в планктоне неритической зоны дальневосточных морей.

СОДЕРЖАНИЕ И СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ОСАДКОВ

Органическое вещество современных осадков, его количество и качество определяют характер биохимических процессов в осадке и вызывает изменение физико-химических условий осадка, а вследствие этого перестройку минерального комплекса осадков. Органическое вещество благодаря своей высокой восстановительной способности является главным внутренним источником для физико-химических изменений, происходящих в осадке в результате диагенеза. «Поэтому органическое вещество оказывает огромное влияние, как на процессы седиментации в гумидных зонах, так и на процесс диагенеза отложений в преобразование их в породы» (Страхов, 1960).

При исследовании рассеянного органического вещества современных осадков изучают основные закономерности его распределения в донных отложениях, а также его групповой состав: гуминовые кислоты, битуминозные вещества и нерастворимый остаток.

Впервые изучение содержания $S_{\text{орг}}$ в поверхностном слое осадков Охотского моря было проведено П. Л. Безруковым (1955—1960). Им для верхней части западнокамчатского шельфа с глубиной от 0 до 100 м было получено среднее содержание $S_{\text{орг}}$, составляющее менее 0,5% на воздушно-сухой осадок. В нижней части шельфа и верхней части склона (100—500 м) среднее содержание $S_{\text{орг}}$ возрастало до 1,5—2%, и только в северо-западной части залива Шелихова на глубине 80—100 м содержание $S_{\text{орг}}$ по П. Л. Безрукову поднималось выше 2%.

По данным этого автора органическое вещество в современных осадках Охотского моря представлено: створками и обломками диатомовых водорослей, спорами и пылью наземных растений, клетками бактерий, обрывками тел морских животных и растений.

Содержание $C_{орг}$ в различных типах осадков

Тип осадка	Западный шельф Камчатки и залива Шелихова			Тип осадка	Кроноцкий залив		
	число проб	пределы колебания	среднее		число проб	пределы колебания	среднее
Крупный песок	2	0,15—0,24	0,19	Крупный и средний песок	3	0,15—0,33	0,24
Песок	24	0,06—0,87	0,22	Песок мелкий	4	0,29—0,32	0,30
Илистый песок	30	0,13—0,97	0,36	Крупный алевроит	4	0,26—0,58	0,39
Песчанистый ил	26	0,35—1,40	0,67	—	—	—	—
Ил	4	0,90—1,25	1,04	Мелкоалевритовый ил	1	0,73	0,73
Глинистый ил	8	1,62—2,20	1,88	—	—	—	—

* По Е. А. Романкевичу (1959).

Наши данные по содержанию $C_{орг}$ в осадках исследованного района и сопоставление с данными Е. А. Романкевича по Кроноцкому заливу на восточном побережье Камчатки приводятся в табл. 2.

Полученные данные, как видно, подтверждают зависимость содержания органического вещества от гранулометрического состава. Максимальное содержание $C_{орг}$ приурочено к тонкопелитовым осадкам. Величины содержания $C_{орг}$ в крупных песках в десять раз меньше, чем в глинистых илах. Приуроченность основного количества $C_{орг}$ к пелитовой фракции хорошо подтверждается и высоким коэффициентом корреляции между пелитом и $C_{орг}$ $r=0,96$, а также видна на рис. 3 из сопоставления огив.

В осадках Кроноцкого залива содержание $C_{орг}$ в каждом типе осадка характеризуется примерно теми же показателями, что и у нас. Концентрация $C_{орг}$ в донных отложениях Берингова моря также высока, как в донных

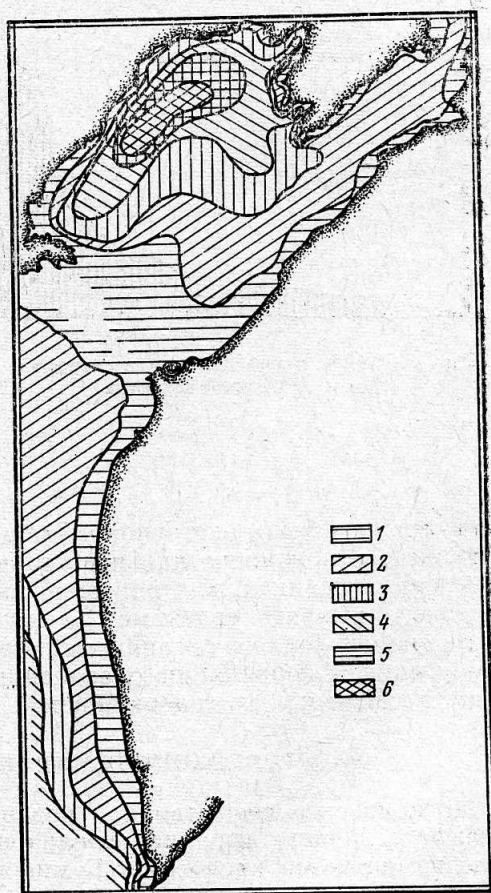


Рис. 2. Распределение $C_{орг}$ в поверхностном слое осадков (в % от воздушно-сухого веса осадка):
1 — менее 0,25; 2—0,25—0,50; 3—0,50—1,00; 4—1,0—1,5; 5—1,5—2,0; 6 — более 2,0.

отложениях Охотского: в песках достигает — 0,51%, в алевроитах 0,72%, в мелкоалевритовых илах 1,08%; в алевроито-глинистых илах 1,46% (Бордовский, 1960), в алевроито-глинистых илах окраинных морей содержания $C_{орг}$ составляют 1,20% (Горская, 1956).

Значительное содержание $C_{орг}$ в современных осадках все перечисленные выше авторы связывают с биомассой фитопланктона, который

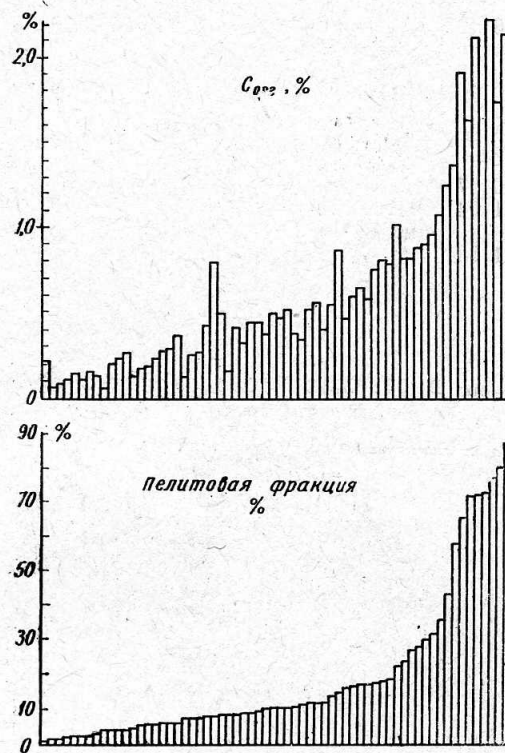


Рис. 3. Связь распределения в осадках $C_{орг}$ и пелитовой фракции.

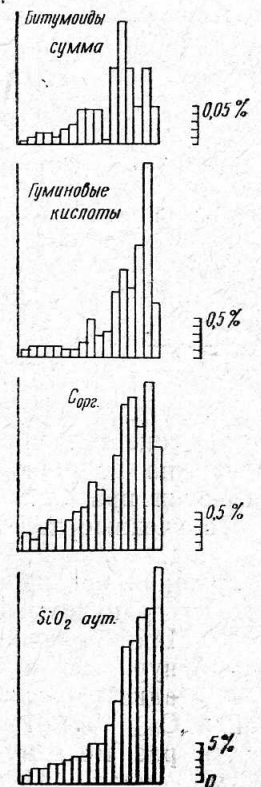


Рис. 4. Связь распределения в осадках SiO_2 аут, $C_{орг}$ гуминовых кислот и битуминозных веществ.

является основным источником образования органического вещества в донных отложениях дальневосточных морей. Так как поставщиком SiO_2 аут. в осадках, как показано выше, является фитопланктон, было интересно выявить связь между содержаниями в донных отложениях исследуемого района органического вещества и аморфного кремнезема. Коэффициент корреляции оказался равен 0,96, т. е. имеется хорошая прямая связь между содержанием $C_{орг}$ и SiO_2 аут. в осадках (рис. 4).

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В ОСАДКАХ

Органическое вещество в поверхностном слое осадков западного шельфа Камчатки и залива Шелихова в значительной части представлено гуминовыми кислотами. Гуминовые кислоты современных осадков могут иметь разную природу и происхождение (Вебер, 1958). Часть

их возникает в составе исходного органического материала, в результате его биохимического преобразования и состоит из ряда соединений, в том числе производных лигнина и клетчатки, другая часть приносится с суши в виде взвеси и в растворенном состоянии. Говоря о гуминовых кислотах, мы подразумеваем компоненты, полученные вытяжкой водной щелочи (2% КОН), из дебитуминизированного органического вещества.

Изучение органического вещества в донных отложениях исследованного района позволило получить сведения о содержании гуминовых кислот в различных гранулометрических типах осадков (табл. 3) и сравнить эти данные с данными Е. А. Романкевича (1961) по Кроноцкому заливу.

Как видно из данных табл. 3, содержания гуминовых кислот в осадках западного и восточного побережья Камчатки сравнимы и колеблются от 0,09 до 1,29% на западном побережье и от 0,11 до 0,57% на восточном. В осадках Берингова моря количество гуминовых кислот в осадке изменяется от 0,08 до 1,02%. Для окраинных морей содержания гуминовых кислот в алевроито-глинистых илах составляют в среднем 0,36% (Горская, 1956).

Таблица 3

Распределение гуминовых кислот в различных типах осадков
(в % на натурально-сухой осадок)

Тип осадка	Западный шельф Камчатки и залива Шелихова			Тип осадка	Кроноцкий залив*		
	число проб	пределы колебания	среднее		число проб	пределы колебания	среднее
Крупный песок . .	2	—	—	Крупный и средний песок	6	0,01—0,21	0,11
Песок	38	0,0—0,645	0,09	Песок мелко-зернистый	10	0,01—0,57	0,14
Илистый песок . .	34	0,075—1,200	0,25	Крупный алевроит	11	0,01—0,44	0,19
Песчанистый ил . .	26	0,076—1,181	0,27	—	—	—	—
Ил	4	0,282—0,858	0,56	Мелкоалевритовый ил	1	—	0,57
Глинистый ил . .	9	0,613—2,53	1,29	—	—	—	—

* По Е. А. Романкевичу.

Характер распределения гуминовых кислот в донных отложениях района работ показан на карте (рис. 5). Максимальная концентрация (2,53%) приурочена к центру Гижигинской губы — зоне развития тонкодисперсных глинистых слабобокремнистых илов. Ареал этих отложений ограничен изолинией 2%. Осадки с содержанием гуминовых кислот от 1 до 2% и от 0,5 до 1,0% оконтуривают этот максимум в северо-западной части залива Шелихова и протягиваются по внешнему краю шельфа Камчатки. На западном шельфе Камчатки выделяются три зоны с концентрациями 0,5—1,0%; 0,1%—0,5% и <0,1%. Минимальные концентрации гуминовых кислот отмечаются в грубозернистых осадках, песках прибрежной зоны и горла залива Шелихова.

Из сравнения карт (см. рис. 2 и рис. 5) видно, что распределение гуминовых кислот в поверхностном слое осадков сходно с распределением органического вещества ($C_{орг}$). Зависимость между содержанием гуминовых кислот и $C_{орг}$ прямая: чем выше в осадке концентрация $C_{орг}$,

тем большим количеством гуминовых кислот он обогащен. Коэффициент корреляции $r=0,87$.

Образование гуминовых кислот в донных отложениях большинством авторов (Романкевич, 1960, 1962; Бордовский, 1960, 1964 и другие) связывается с представителями низшей растительности — фитопланктоном.

Полученные материалы по гуминовым кислотам для западного шельфа Камчатки и залива Шелихова показывают, что в основном источ-

ником гумин является автохтонное живое вещество. На это указывают коэффициенты корреляции гуминовых кислот с $C_{орг}$ ($r=0,87$) и с SiO_2 аут. ($r=0,80$).

Таким образом, поступление гуминовых кислот в осадки шельфа в результате выноса рек залива Шелихова и Западно-Камчатской низменности, дренирующих торфяно-подзолистые почвы, по-видимому, имеет подчиненное значение.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В ОСАДКАХ БИТУМИНОЗНЫХ ВЕЩЕСТВ

Битуминозные вещества составляют малую часть органического вещества осадка, но вследствие устойчивости к бактериальному окислению они могут играть значительную роль в качестве исходного материала для образования нефти.

В поверхностном слое океанических осадков битуминозные вещества являются главным образом остаточным продуктом разложения липидов живых организмов — планктона, бактерий, бентоса (Романович, 1960).

Полученное распределение битуминозных веществ в различных типах осадка приведено в табл. 4 и на рис. 6.

Из данных табл. 4 видно, что в составе битумоидов количество спиртобензолового экстракта

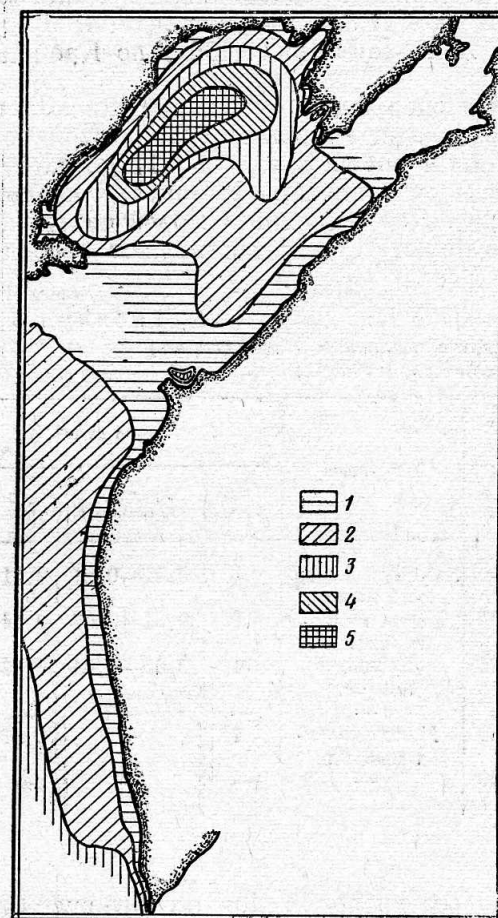


Рис. 5. Распределение гуминовых кислот в поверхностном слое осадка (в % от воздушно-сухого веса осадка):

1 — меньше 0,1; 2—0,1—0,5; 3—0,5—1,0; 4—1,0—2,0; 5 — более 2.

выше, чем хлороформенного. Это позволяет судить о слабой восстановленности исходного органического материала. Содержание в донных отложениях исследуемого района хлороформенного экстракта колеблется от следов 0,0001 до 0,04%, а спиртобензолового <0,0001 до 0,15% и тесно связано с гранулометрическим составом осадка. Наибольшей битуминозностью обладают тонкопелитовые осадки — глинистые илы и илы (0,1—0,06%). Пески отмечаются малой битуминозностью (0,003%). Промежуточное положение по битуминозности занимают песчаные

илы (0,03%) и илистые пески (0,01%). На карте распределения битуминозных веществ четко прослеживаются четыре зоны, отвечающие следующим их концентрациям: первая зона $<0,005\%$; вторая — $0,005—0,04\%$; третья $0,04—0,08\%$ и пятая $>0,08\%$. Эта пятая зона прослеживается лишь в заливе Шелихова.

Таблица 4

Распределение битуминозных веществ в различных типах осадков
(в % на натурально-сухой осадок)

Тип осадка	Число проб	На воздушносухой осадок, %				Соотношения в битумоиде, %		Выход битуминозных веществ в %*
		хлороформенный экстракт		спиртобензоловый экстракт		хлороформенная часть	спиртобензоловая часть	
		пределы колебания	среднее	пределы колебания	среднее			
Песок	38	0,0001—0,002	0,0012	0,0001—0,01	0,0023	34,2	65,8	0,0035
Илистый песок . .	35	0,0006—0,01	0,0045	0,002—0,01	0,0086	34,4	65,6	0,0131
Песчанистый ил . .	26	0,001—0,02	0,0050	0,005—0,08	0,028	14,9	85,1	0,033
Ил	4	0,005—0,02	0,011	0,04—0,08	0,050	18,1	81,9	0,061
Глинистый ил . . .	9	0,01—0,04	0,020	0,04—0,156	0,088	18,5	81,5	0,108
Среднее	112	—	0,005	—	0,0198	20,1	79,9	0,0248

* Сумма хлороформенного и спиртобензолового экстракта.

Полученные нами данные сравнимы с результатами по восточному шельфу Камчатки и северо-западной части Тихого океана (Романкевич, 1959, 1962). Содержание битумоида, изученного люминесцентным методом на восточнокамчатском шельфе Кроноцкого залива, колеблется в пределах от $<0,0006$ до $0,01\%$. Количество битумоида увеличивается с изменением механического состава осадков от песков к мелкоалевритовым илам. В северо-западной части Тихого океана содержание хлороформенной части битуминозного вещества в осадках колеблется от $<0,0003$ до $0,02\%$. Максимальное его количество встречено в илистых осадках склона Камчатки и Курильских островов (в среднем $0,01\%$).

Глубоководные осадки на дне Курило-Камчатской и Алеутской впадин содержат меньше битумоидов, чем аналогичные илы склона. Осадки склона оказываются наиболее обогащенными битумоидами по сравнению с осадками впадин, ложа океана, а также материковой отмели.

На западнокамчатском шельфе происходит увеличение битуминозных веществ в слабо кремнистых осадках и устанавливается прямая связь от концентрации в осадках $C_{орг}$. Зависимость между концентрацией органического вещества и содержанием битуминозных веществ прямая. Коэффициент корреляции обнаруживает хорошую связь $r = +0,80$. Вычислен коэффициент корреляции по связи битуминозных веществ с SiO_2 аут. $r = +0,63$.

Таким образом, как органическое вещество ($C_{орг}$), так гуминовые

и битуминозные вещества обнаруживают в условиях западнокамчатского шельфа прямую связь с SiO_2 аут., а следовательно и ее поставщиком — фитопланктоном.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ БИТУМОИДОВ

Для характеристики химического состава битумоидов изучались хлороформенные экстракты, полученные горячей экстракцией в аппарате Сокслета, и холодной экстракцией по методике С. С. Гейро.

В результате большого выхода несвязанной серы хлороформенные экстракты, полученные из 10 образцов, были объединены в четыре общие пробы: первая — объединяющая низы колонок (47—70 см) залива Шелихова; вторая проба, включающая верхи колонок и дночерпательные пробы залива Шелихова; третья проба, характеризующая битумоиды осадков, полученных на 54° параллели на склоне и шельфе Камчатки; четвертая, взятая из средней пробы осадков, взятых от 52° до 57° параллели западнокамчатского шельфа в 1963 г.

Был изучен элементарный и компонентный состав четырех объединенных проб (табл. 5).

Из данных табл. 5 видно, что битумоиды осадков исследованного района характеризуются следующим составом: $\text{C}=76,45\text{—}82,28\%$; $\text{H}=9,56\text{—}11,22\%$; $\text{N}+\text{O}+\text{S}=6,5\text{—}12,48\%$ и отношение $\text{C}/\text{H}=6,8\text{—}8,16$. Пределы изменения элементарного состава примерно те же, что и приведенные в литературе для других бассейнов (Бордовский, 1964 и др.). По результатам люминесцентно-капиллярного анализа битумоиды различных типов изученных осадков района относятся к осмоленному и частично смолисто-асфальтеновому типу. По

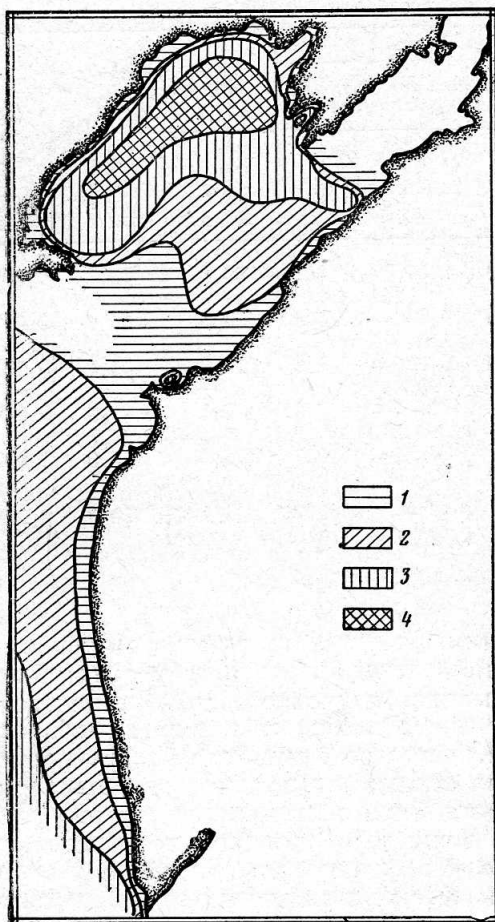


Рис. 6. Распределение битуминозных веществ в поверхностном слое осадка (в % от воздушно-сухого веса осадка): 1 — менее 0,005; 2 — 0,005—0,04; 3 — 0,04—0,08; 4 — более 0,08.

компонентному составу битуминозные вещества осадков характеризуются высоким содержанием смол 58,6—60,6% и асфальтенов 23,6—27,4% и низким содержанием масел 14,1—15,7% (табл. 6).

Битумоиды осадков исследованного района отличаются малым содержанием масел и значительным содержанием смол. Такой компонентный состав отвечает сингенетичному типу битумоида, основные компоненты которого образуются в органическом веществе в процессе диагенеза. Значительную окисленность этого вещества, очевидно, можно

Таблица 5

Элементарный состав битумоидов современных осадков, %

Проба	С	Н	N+O+S	С/Н
Первая	76,45	11,07	12,48*	6,9
Вторая	78,64	9,56	13,40	8,16
Третья	78,34	10,42	11,24	7,52
Четвертая	82,28	11,22	6,5	7,33
Битумоид из осадков Берингова моря (Бордовский, 1964)	68—78,08	9,33—11,73	10,57—25,5	6,62—7,62

* В том числе серы 6,42%.

Таблица 6

Компонентный состав битумоидов современных осадков

Бассейн	Компонентный состав, %		
	масла	смолы	асфальтены
Западный шельф Камчатки и залив Шелихова .	14,1—15,7	58,5—60,6	23,6—27,4
Кроноцкий залив (восточное побережье Камчатки по Е. А. Романкевичу)	10,2	21,5	64
Берингово море (Бордовский, 1964)	9—13	21,29	57—69
Окраинные моря (по В. В. Веберу)	19,7	34,6	44,6

связать с особенностями гидрологических условий западного шельфа Камчатки и залива Шелихова, где сильное осеннее и зимнее охлаждение вод способствует их перемешиванию и обогащению всей толщи, в том числе и придонных слоев, кислородом.

Полученные битумоиды были исследованы при помощи инфракрасной и люминесцентной спектроскопии. Экстракты современных осадков имеют сходные между собой инфракрасные спектры поглощения (рис. 7).

В спектрах проявляются:

1. Поглощение в области $1452\text{—}1466\text{ см}^{-1}$, характерное для метиленовых групп, принадлежащих различным углеводородным и неуглеводородным соединениям.

2. Поглощение в области $\sim 1380\text{ см}^{-1}$, указывающее на метильные группы в составе присутствующих соединений.

3. Интенсивное сложное поглощение в области карбонильных групп $1712\text{—}1743\text{ см}^{-1}$: типа сложных эфиров ($1735\text{—}1743\text{ см}^{-1}$), насыщенных жирных кислот, альдегидов и кетонов ($1710\text{—}1712\text{ см}^{-1}$).

4. Поглощение в области $1237\text{—}1267\text{ см}^{-1}$, видимо, подтверждает наличие кислородных соединений.

5. Весьма интенсивное поглощение в виде двойной полосы 720 см^{-1} .

и 730 см^{-1} , указывающей на наличие длинных алкильных цепей — $(\text{CH}_2)_n$, которые могут принадлежать твердым парафиновым углеводородам или длинноцепочным карбонильным соединениям.

6. Поглощение в области $\sim 1600\text{ см}^{-1}$, характеризующее возможное присутствие ароматических соединений.

При помощи спектров люминесценции в составе битумоидов были обнаружены полициклические ароматические углеводороды: перилен $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$, 1,12-бензперилен $\text{C}_{22}\text{H}_{12}$ и антрацен $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$.

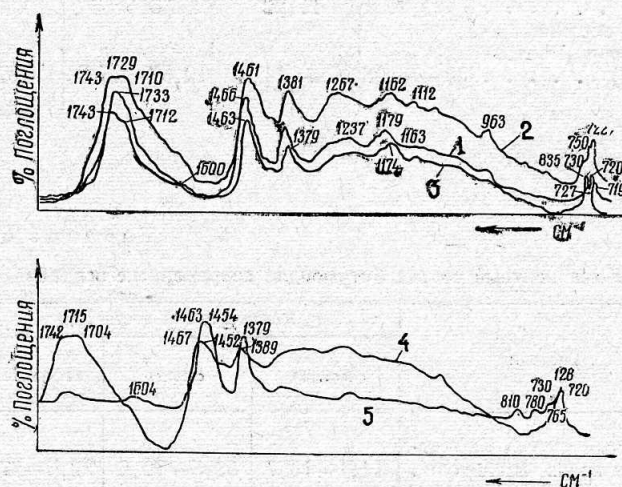


Рис. 7. Инфракрасные спектры битумоидов:
1 — первая проба; 2 — вторая проба; 3 — третья проба; 4 — масляная фракция; 5 — спирто-бензольная фракция.

Если присутствие в изученных экстрактах кислородсодержащих веществ типа сложных эфиров и жирных кислот сближает битумоиды современных морских осадков с липидной фракцией живых организмов, то источник высококонденсированных углеводородов не ясен. Например, М. Блюмер (1960) считает, что высокоядерные ароматические углеводороды (перилен; 1,12-бензперилен и другие) связаны с пигментами, присутствующими в организме ископаемого морского ежа. А. А. Ильина и Р. И. Персонов считают источником этих углеводородов бициклические соединения организмов растительного и животного происхождения.

Для установления возможного наличия углеводородов в битумоидах было проведено хроматографическое разделение экстракта (проба 2) на силикагеле. При этом была выделена петролинейный эфиром масляная фракция (14,1% на битумоид) и спиртобензолом — остальная часть битумоида (58,5%). Петролинейный эфир смывает и элементарную серу около 27,4%, которая осталась в битумоиде после удаления основного количества серы. Масляная фракция, освобожденная от серы, представляет собой прозрачную, слегка желтовато-зеленоватую мазеобразную массу.

В инфракрасном спектре масляной фракции отмечается (см. рис. 7):

1. Наличие поглощения в области $1454\text{—}1463\text{ см}^{-1}$ и 1379 см^{-1} , характеризующее присутствие метиленовых и метильных групп.

2. Отсутствие соединений с карбонильными группами (нет интенсивного поглощения в области $1700\text{—}1740\text{ см}^{-1}$).

3. Интенсивное поглощение в области $720, 728\text{ см}^{-1}$ можно отнести

к поглощению высокомолекулярных твердых парафинов, поскольку нет карбонильного поглощения.

4. Слабое поглощение в области 1604, 765—780 и 810 см^{-1} может свидетельствовать о наличии ароматических углеводородов.

Таким образом, в масляной фракции имеются твердые парафиновые углеводороды и можно отметить преобладание насыщенных углеводородов над ароматическими.

Повышенное содержание парафино-нафтеновых углеводородов по сравнению с ароматическими имеет место в углеводородах, полученных из дельфина и растительного планктона (Мейншейн, 1961). Подобное распределение углеводородов наблюдается как для живых организмов, так для углеводородов нефтей и современных осадков (Смит, 1960; Вебер, 1956; Бордовский, 1964).

Спиртобензоловая фракция представляет собой темно-коричневую затвердевшую массу. По инфракрасному спектру в составе фракции обнаружены: сложные эфиры (1742 см^{-1}) и другие карбонильные соединения (1704—1715 см^{-1}), длинные алкильные цепочки (720, 730 см^{-1}), высокий фон поглощения в области 900—1300 см^{-1} (см. рис. 7). Это позволяет отметить, что в спиртобензоловой фракции присутствуют длинноцепочные соединения типа восков и другие карбонильные соединения (например, жирные кислоты).

Анализируя сказанное, можно сделать вывод, что масляная фракция в составе битумоидов наиболее близка к нефтяным углеводородам, о чем, в частности, может свидетельствовать присутствие твердых парафинов, и то, что ароматические структуры углеводородов современных осадков, по данным спектроскопии, аналогичны ароматическим углеводородам нефтей. Высокомолекулярные кислородные соединения также могут участвовать в процессах нефтеобразования (Глебовская, 1956).

КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПИГМЕНТОВ

В настоящее время многие исследователи считают, что порфирины нефтей есть производные органических пигментов, унаследованные донными отложениями от живого вещества. Поэтому порфирины могут рассматриваться как индикаторы исходного материала и той химической обстановки, при которой диффузно-рассеянное битуминозное вещество осадочных пород преобразовывалось в нефть. Кроме того, хлорофиллоподобные пигменты легко усваиваются организмами бентоса и микрофлоры (Романкевич, 1962).

Как указывают исследователи (Т. И. Горшкова, А. А. Ильина, Е. А. Романкевич и другие), в донных осадках содержатся следующие растительные пигменты: хлорофилл (*a*, *d*), феофитин, каротин, лютеин, фукоксантол, а также бактериохлорофилл и бактериофеофитин. Большая часть этих пигментов встречается в пигментной системе диатомовых водорослей.

Растительные пигменты были изучены как в осадках залива Шелихова, так в осадках материкового склона и шельфа Камчатки. В исходной смеси пигментов на спектрокопе МС-2 были замерены максимумы спектров поглощения. При этом отмечалось интенсивное поглощение в области 611—617 $\text{м}\mu$, позволившее говорить о наличии в данном экстракте хлорофилла и феофитина. Сдвиг линии поглощения в сторону коротких волн свидетельствовал о преобладании феофитина, что указывало на значительное подкисление среды.

Слабый фон поглощения выше 600 $\text{м}\mu$ и поглощение в области 500 $\text{м}\mu$, указывающие на присутствие каротиноидов.

Хлорофилл, феофитин и каротиноиды были обнаружены в экстрактах анализируемых образцов по всей акватории работ.

Содержание полученных хлорофиллоподобных пигментов достигало 10 мг на 100 г осадка. Можно сказать, что донные осадки района работ могут быть исходным материалом для образования порфиринов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенная работа позволила изучить состав органического вещества в осадках западного шельфа Камчатки и залива Шелихова, особенности его компонентов и характер их распределения. Выяснилось, что накопление и преобразование органического вещества на шельфе Охотского моря существенно не отличается от глубоководных условий и источником его также является фитопланктон. Содержания в осадках органического вещества, гуминовых кислот и битуминозных веществ хорошо коррелируются с SiO_2 аут. Таким образом, в условиях шельфа, где обильно развит фитопланктон, близость суши не оказывает решающего значения на поступление в осадки органического вещества.

ЛИТЕРАТУРА

- Алексеева Т. А. Применение люминесцентно-спектрального метода для изучения состава фракции ароматики рассеянных битумов. Геохимический сборник № 5. Труды ВНИГНИ. Вып. 33, 1962.
- Архангельский А. Д. Условия образования нефти на Северном Кавказе. «Нефтяное хозяйство», 1927.
- Безруков П. Л. Донные отложения Охотского моря. Труды ИОАН. Т. 52, 1960.
- Белозерский А. Н. и Проскуряков Н. И. Практическое руководство по биохимии растений. «Советская наука», 1951.
- Бордовский О. К. «Органическое вещество современных осадков Берингова моря». Труды ИОАН. Т. 52, 1960.
- Бордовский О. К. Накопление и преобразование органического вещества в морских осадках. Изд-во «Недра», 1964.
- Вассоевич Н. Б. Микронетфть. Исследования ВНИГРИ в области нефтяной геологии. Труды ВНИГРИ. Вып. 132, 1959.
- Вассоевич Н. Б. О происхождении нефти. Вестник МГУ, серия IV. «Геология», 1962, № 3.
- Вебер В. В. и другие. Преобразование органического вещества. Сб. «Накопление и преобразование органического вещества в современных морских осадках», 1956.
- Вебер В. В., Горская А. И., Глебовская Е. А. Битумообразование в четвертичных осадках и генезис нефти. Гостехиздат, 1960.
- Вихренко Н. М. Изучение органического вещества современных морских осадков Каспийского моря. Сборник по геологическому строению подводного склона Каспийского моря. Изд-во АН, 1962.
- Вихренко Н. М. Люминесцентно-битуминологическая характеристика органического вещества в колонках северной части Атлантического океана. Труды ИОАН. Т. 56, 1962.
- Горская А. И. и другие. Накопление и преобразование органического вещества современных осадков. Гостехиздат, 1956.
- Горшкова Т. И. Хлорофилл и каротиноиды в осадках Балтийского моря и Рижского залива. Труды ВНИРО. Т. LVII. М., изд-во «Пищевая промышленность», 1965.
- Ильина А. А., Персонов Р. И. Определение перилена в нефтях и битумах. Сб. «Проблемы нефтяной геологии и вопросы методики лабораторных исследований». Труды ВНИГНИ. Вып. 27, 1960.
- Ильина А. А., Персонов Р. И. Линейчатые эмиссионные спектры 1,12-бензперилена и обнаружение его в некоторых естественных продуктах. «Геохимия», 1962, № 11.
- Кеслер И. Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе. Изд-во «Мир».
- Кленова М. В. «Геология моря». Учпедгиз, 1948.
- Кленова М. В., Флоровская В. Н. и Вихренко Н. М. Опыт люминесцентно-битуминологической съемки морского дна. ДАН СССР, 1956. Т. 109, № 4.
- Остроумов Э. А. Соединения серы в донных отложениях Охотского моря. Труды

ды ИОАН. Т. XXII, 1957. Пигменты пластид зеленых растений и методика их исследования. Изд-во «Наука», 1964.

Родионова К. Ф. О превращении органического вещества под влиянием микробов морских илов в связи с вопросами о нефтеобразовании. Сборник, посвященный академику И. М. Губкину. Академиздат, 1951.

Романкевич Е. А. Органическое вещество в осадках Кроноцкого залива. Труды ИОАН. Т. 36, 1959.

Романкевич Е. А. Органическое вещество в поверхностном слое осадков западной части Тихого океана. Океанологические исследования, № 5. Изд-во АН СССР, 1962.

Савилов А. И. Экологическая характеристика донных сообществ беспозвоночных Охотского моря. Труды ИОАН. Т. 46, 1961.

Сапожников Д. И. и другие. Применение метода бумажной хроматографии при анализе пигментов пластин зеленого листа. «Биохимия». Т. 20. Вып. 3, 1955.

Смирнова Л. И. Фитопланктон Охотского моря и Прикурильского р-на. Труды ИОАН. Т. XXX.

Смит П. В. Углеводороды в современных морских осадках. Гостоптехиздат, 1956.

Страхов Н. М. Основы теории литогенеза. Изд-во АН СССР, 1960.

Удинцев Г. Б. Рельеф дна Охотского моря. Труды ИОАН. Т. XX, 1957.

Флоровская В. Н. Люминесцентно-битуминологический метод в нефтяной геологии. Изд-во МГУ, 1958.

Trask P. D. Origin and environment of source sediments of petroleum. Houston, USA, 1932.