

УДК 551

ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И ПОЧВАХ ИМПАКТНОГО КРАТЕРА СИЛЬЯН (ШВЕЦИЯ)

© 2021 г. Ю. И. Пиковский^{a, *}, Н. И. Хлынина^{a, *}, В. Г. Кучеров^{b, **}

^aГеографический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, Москва, 119899 Россия

^bРоссийский государственный университет нефти и газа
(научно-исследовательский университет) им. И.М. Губкина,
Ленинский просп., 65, Москва, 119991 Россия

*e-mail: lummgu@mail.ru

**e-mail: vladimir.kutcherov@energy.kth.se

Поступила в редакцию 03.04.2020 г.

После доработки 14.08.2020 г.

Принята к публикации 23.12.2020 г.

На основе полученного нового фактического материала рассмотрено распределение полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в литологическом комплексе и почвах на территории импактного кратера Сильян (Скандинавский щит, центральная Швеция). Идентифицировались 10 индивидуальных незамещенных ПАУ, включая дифенил, флуорен, фенантрен, антрацен, пирен, хризен, флуорантен, бенз(а)антрацен, бенз(а)пирен, бенз(ghi)перилен, и сумма замещенных гомологов нафталина. ПАУ анализировались методом “спектроскопии Э.В. Шпольского”. Исследования проводились в краевой части кратера — кольцевой морфоструктурной депрессии и на прилегающих территориях. Депрессия характеризуется следами гидротермальной деятельности и современными нефте- и газопроявлениями. На участке газопоявлений на глубинах 267–485 м в магматическом комплексе горных пород идентифицированы 9 из 11 изучавшихся ПАУ в суммарной концентрации от 20 до 890 мкг/кг. В осадочных породах на глубинах от 10 до 250 м обнаружены только гомологи нафталина, фенантрен и пирен. На участке нефтепроявлений в осадочных породах концентрации ПАУ в 2 раза выше, чем на участке газопоявлений, а их состав (гомологи нафталина, фенантрен, пирен, дифенил, хризен) близок к составу ПАУ в нефти. В целом, в почвах на территории кратера по ПАУ фиксируется ореол рассеяния углеводородов, предположительно обусловленный существованием нефте- и газопоявлений и следами гидротермальной деятельности. Характеристики этого ореола дифференцированы в пространстве и позволяют сделать прогноз проявлений углеводородов на еще неразведанных участках.

Ключевые слова: импактный кратер Сильян, нефте- и газопоявления, полициклические ароматические углеводороды.

DOI: 10.31857/S0024497X2103006X

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) в природных объектах обладают большим информационным потенциалом. Эти углеводороды имеют глобальное распространение и разный генезис. ПАУ изучаются как геохимические индикаторы литосферных и техногенных потоков углеводородов, трассеры следов их миграции и преобразования в земной коре и в окружающей среде [Геохимия ..., 1996]. Ассоциации индивидуальных ПАУ рассматривались разными авторами как признаки влияния залежей нефти и газа [Пиковский и др., 1991; Calhoum, 1995], как показатели воздействия тепловых потоков на органическое вещество осадочных пород и донных

осадков [Сорокина и др., 1986; Alexsander et al., 1986], как индикаторы гидротермальной трансформации рассеянного органического вещества и образования “гидротермальной нефти” [Симонейт, 1986; Simoneit, 1990; Kawka, Simoneit, 1990; Garrigues et al., 1988; Radke, 1988], как признаки ореолов минералообразования и гидротермального изменения горных пород [Флоровская и др., 1968; Каминский и др., 1985; Гептнер и др., 1999; Chernova et al., 1999, 2001; Fetzer et al., 1995]. Соотношения индивидуальных ПАУ используются для характеристики источников антропогенного изменения окружающей среды [Цибарт, Генна-

диев, 2013; Хаустов, Редина, 2017, Константинова и др., 2018].

При широком разнообразии природных условий, в которых изучались ПАУ, практически нет данных об их поведении в таких геологических объектах, как импактные кратеры, представляющие собой кольцевые структуры взрывного типа диаметром от сотен метров до сотен километров, возникшие на Земле в разные геологические эпохи предположительно от ударов крупных космических тел. Следовавшие за ударами взрывы создавали дополнительную сеть разломов и трещин в горных породах, служили локальными источниками тепла, активизировали геодинамическую и гидротермальную деятельность как в момент удара, так и в последующее геологическое время, вплоть до современного [Donofrio, 1998; Osinski et al., 2013].

Импактные кратеры отличает специфическая морфология рельефа, признаки плавления горных пород при высоком давлении. С ними связаны сингенетичные и эпигенетичные месторождения рудных и нерудных полезных ископаемых [Мелош, 1994; Масайтис, 2008]. В импактных кратерах и в их окрестностях открыто более 10 промышленных месторождений нефти и газа, в том числе крупных, приуроченных к брекчированным осадочным породам и трещиноватым горным породам осадочного чехла и кристаллического фундамента [Kutcherov, Krayushkin, 2010]. С импактными кратерами связывают надежды на открытие новых углеводородных ресурсов на Земле [Donofrio, 1981, 1998; Curtiss, Wavrek, 1998].

Основным источником глобального распространения ПАУ на территории импактных кратеров долго считались лесные пожары [Lafamme, Hites, 1978; Venkatesan, Dahl, 1989]. Повышенное количество углерода, захороненного в горных породах импактных кратеров в интервале времени на границе мелового периода и кайнозойской эры, связывалось с выпадением из атмосферы сажистых частиц в периоды глобальных пожаров, инициированных потоками метеоритов [Wolbach et al., 1988]. В отношении гипотезы пожаров были высказаны большие сомнения. Во-первых, исследования заповедных почв, прошедших пожары, показали, что горение лесов и трав сопровождается значительным рассеянием продуктов горения и эрозией, так что значение долговременной в геологической истории аккумуляции ПАУ, возникавших при пожарах, существенно преувеличено [Цибарт, Геннадиев, 2011]. Во-вторых, на основании исследования морфологии углеродистых частиц и состава ПАУ, в районах импактных кратеров были получены данные, свидетельствующие не о сгорании растительности, а о горении углеводородов [Belcher et al., 2009]. Одна из актуальных задач изучения природы и индикацион-

ной роли ПАУ в импактных кратерах — это изучение всей совокупности геохимических процессов, происходивших в этих структурах в течение их геологической истории.

Цель настоящей работы — рассмотреть литолого-геохимические особенности распределения ПАУ и их возможную природу в крупнейшем в Европе импактном кратере Сильян (центральная Швеция), известном современными проявлениями на его территории нефти, углеводородного газа и следов гидротермальной деятельности. Впервые получен фактический материал по идентификации и количественному анализу незамещенных индивидуальных ПАУ в магматических и осадочных горных породах, слагающих верхнюю 500-метровую часть геологического разреза импактной структуры, а также в почвах вдоль обрамляющей кратер кольцевой депрессии.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ И НЕФТЕГАЗОНОСНОСТЬ ИМПАКТНОГО КРАТЕРА СИЛЬЯН

Геологическое строение и морфоструктура кратера

Импактный кратер Сильян представляет собой кольцевую структуру в центре Скандинавского кристаллического щита, находящуюся среди магматических и метаморфических горных пород архейского и протерозойского возраста. Предположительно, структура возникла после удара о землю крупного болида (рис. 1). Это событие, по данным изотопного анализа, датируется концом девонского периода, 360 млн лет назад [Costano, 1993]. Координаты центра кольцевой структуры: 61° с.ш. и 15° в.д. В центре структуры имеется образовавшееся на месте взрыва морфоструктурно выраженное компенсационное центральное поднятие в виде протерозойского гранитного массива, окруженного тектоническим понижением — кольцевой депрессией, занятой уцелевшими от эрозии останцами нижнепалеозойских осадочных пород, покрывавших ранее всю территорию кратера. Современный диаметр кратера, включая окружающую депрессию, составляет 52 км, диаметр взрывной воронки — 26–34 км, глубина воронки — 3–4 км. Осадочные породы сложены известняками, песчаниками, алевролитами и аргиллитами ордовикского возраста, а также известняками и аргиллитами силурийского возраста. Осадочные породы представляют собой брекчированные блоки с линейным размером от метра до километра, местами с перевернутой стратиграфической последовательностью, с максимальной мощностью, по сейсмическим данным, до 350 м [Collini, 1988]. Ширина выходов осадочных пород — от 9–10 км на западе структуры до 5–7 км на востоке. Осадочные породы по-

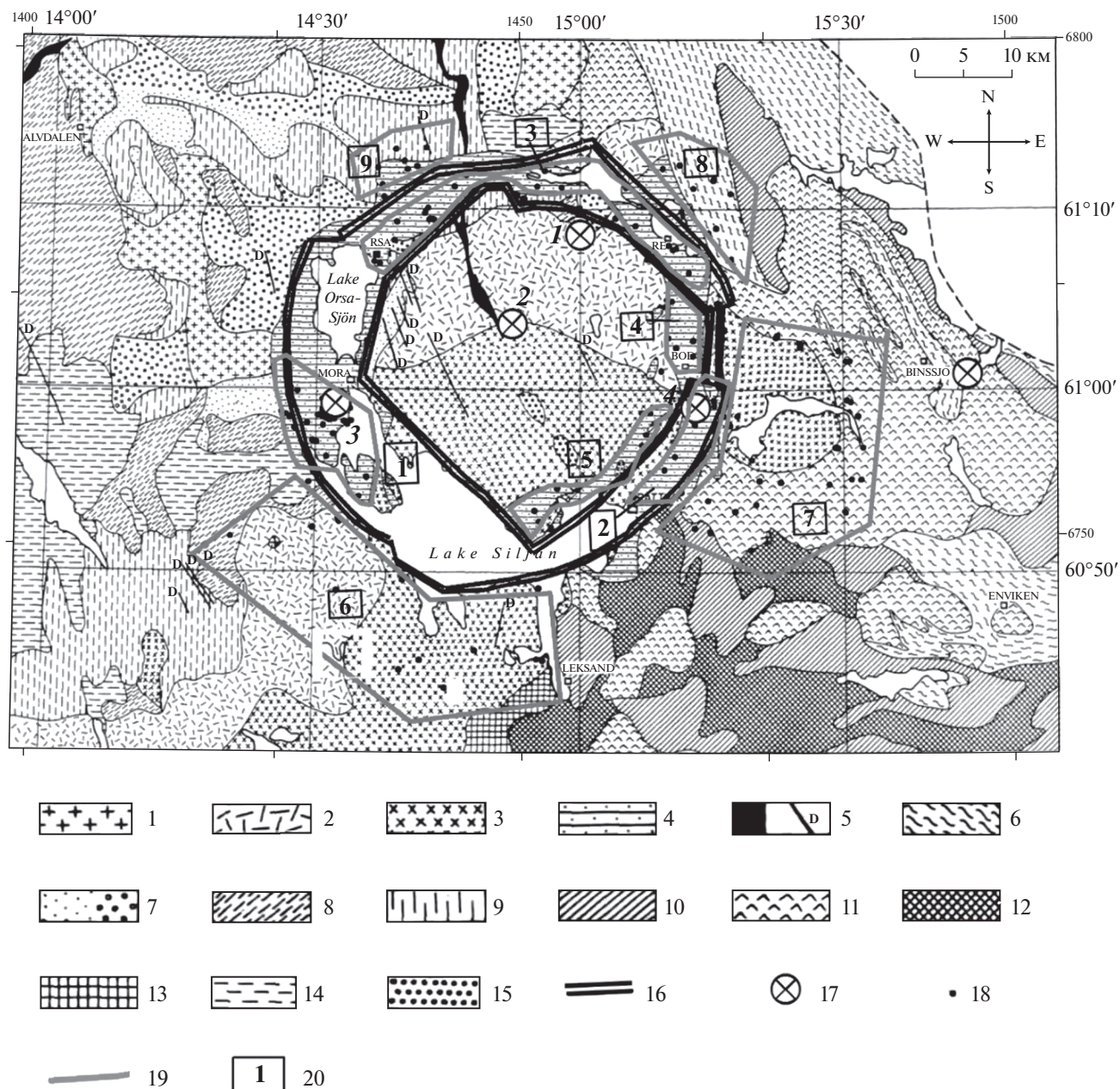


Рис. 1. Геологическое положение и схема опробования территории импактного кратера Сильян (по [Durelius, 1988] с добавлениями).

1–15 – древние образования Скандинавского щита, по [Durelius, 1988]: 1–3, 10, 11 – протерозойские граниты разных типов, 4 – ордовикские и силурийские осадочные породы (песчаники, сланцы, известняки), 5 – дайки диабазов, 6 – мигматиты, 7 – песчаники и конгломераты, 8 – порфиры, 9 – порфириты, 12 – лептиты, 13 – кварциты, 14 – песчаники, 15 – габбро и диориты; 16 – внутренняя и внешняя границы кольцевой депрессии в обрамлении импактного кратера; 17 – глубокие и гидрогеологические скважины: 1 – Gravberg-1, 2 – Stenberg-1, 3 – Мора, 4 – Solberg; 18 – точки отбора почвенных проб; 19 – условные границы участков опробования почв; 20 – номера участков почвенного опробования.

крываются толщей (300 м) четвертичных флювиогляциальных отложений. Современная структура кратера является конечным результатом сложных процессов, которые в настоящее время еще не полностью поняты [Lund et al., 1988]. Кольцевая депрессия входит в систему концен-

трических разломов, с которыми связана последующая активизация тектонических движений.

Кольцевая зона депрессий вокруг поднятого центрального блока кратера представляет собой морфоструктурную границу кратера Сильян. Это наиболее подвижная и, вероятно, самая проница-

мая часть кратера, разбитая поперечными и продольными границами мелких блоков. К кольцевой депрессии с разных направлений подходят поперечные границы морфоструктурных блоков разного ранга. Ориентация этих границ в основном совпадает с ориентацией разломов [Пиковский и др., 2017].

На территории кратера в гранитном блоке на центральном поднятии пробурены две глубокие скважины Gravberg-1 (на северо-востоке) и Stenberg-1 (в центре). В скважине Gravberg-1 глубиной по вертикали 6779 м, геологический разрез полностью состоит из докембрийских кристаллических пород в следующей последовательности: гранит-порфиры (1635 млн лет), граниты Сильян и Ярна (1760–1770 млн лет). Эти породы, в свою очередь, пронизаны более молодыми кварцевыми монзонитами (1450 млн лет) и долеритовыми силлами (970–990 млн лет). По данным бурения, интенсивность разрушения пород сильно варьирует, но обычно уменьшается с глубиной [Costa, 1993].

Гидротермальные явления и нефтегазоносность

Гидротермальные явления. Подобно другим импактным кратерам, в кратере Сильян наблюдаются многочисленные свидетельства гидротермальной деятельности, происходившей как до воздействия болида, так и после космического удара [Komoř et al., 1988]. Эти свидетельства выражены во вторичных минеральных ассоциациях, отлагавшихся в трещинах и полостях горных пород, а также в характере флюидных включений в минералах. До метеоритного удара гидротермальная деятельность возникала в связи с интрузиями гранитов и долеритов, разогревавших вмещающие породы. Следы такой деятельности содержатся в высокотемпературных (до 350–750°C) включениях в зернах гранитов. Наиболее активные гидротермальные процессы происходили в связи с локальным разогревом пород и вод, о чем говорит образование кварцевых жил в блоках осадочной мегабрекчии. Включения низкотемпературных гидротермальных жидкостей в кристаллах, а также особенности деформации пород и минералов со следами флюидных включений указывают, что гидротермальная система была активизирована значительно позднее космического удара [Komoř et al., 1988]. Гидротермальная деятельность на территории кратера Сильян проявилась и в образовании свинцово-цинковых месторождений в восточной (*Boda*) и юго-западной (*Soilerön*) частях кольца депрессий, заполненного палеозойскими осадочными породами. Рудное вещество, судя по изотопным данным, было заимствовано гидротермальными растворами из вмещающих гранитов и осадочных пород [Johansson, 1984]. В ближних окрестностях кратера Си-

льян, в 10 и 15 км юго-восточнее кольцевой депрессии, среди брекчированных протерозойских гранито-гнейсов, амфиболитов и кварцитов образовались медное месторождение Martanberg и никелевое месторождение Slattberg, в которых велась промышленная добыча. Жилы грубокристаллического кальцита, локально развитые кристаллы кварца и выделения битума на этих месторождениях также указывают на события, проявившиеся после возникновения импактного кратера [Wickman, 1994].

Пост-ударные гидротермальные явления на территории кратера Сильян закономерно проявляются в основном в кольцевой депрессии импактного кратера, заполненной раздробленными пачками палеозойских осадочных пород. В этих породах в парагенезисе с гидротермальными минералами находится нефтяной флюид, который перемещается по трещинам или присутствует во флюидных включениях вместе с пузырьками пара и воды [Node et al., 2003]. На внешней границе центрального поднятия гидротермальные минералы представлены в основном кварцем и эпидотом, образующими жилы и заполняющими пустоты в брекчиях, связанных с гранитными породами. С палеозойскими карбонатными породами также связаны кальцитовые, флюоритовые, галенитовые и сфалеритовые жилы.

В зоне нефтепроявлений в восточной части кольцевой депрессии во флюидных включениях, присутствующих в породах и минералах, содержится жидкая нефть. Существуют, по крайней мере, две генерации флюидных включений. Первая представлена в основном водными включениями, которые появляются в виде изолированных групп в кристаллах кальцита и флюорита, а во второй — преобладают нефтяные включения, рассеянные вдоль заживших трещин. Вода и нефть встречаются либо в отдельных включениях одной генерации, либо в виде отдельных фаз в одном и том же включении. Во флюидных включениях в кальците и флюорите углеводороды входят в состав двух- и трехфазной систем. Двухфазная система — это пар-жидкая фаза (вода или нефть), трехфазная — пузырьки пара, вода и нефтяная жидкость. Температуры гомогенизации жидкостных включений соответствуют низкотемпературной гидротермальной системе и характеризуются значениями от 75 до 137°C [Node et al., 2003].

Проявления нефти в пределах восточной части кольцевой структуры Сильян были известны давно. Еще в работах XVIII в. упоминалась ее кустарная добыча из неглубоких колодцев в известняках ордовика на горе Осмунд [Кудрявцев, 1959]. В настоящее время проявления нефти и газа можно наблюдать на востоке кольцевой зоны депрессий в известняковом карьере Солберг. Нефть всплывает над грунтовой водой и держится на глубине

1–1.5 м. Отобрать ее образцы можно из неглубоких скважин, пробуренных в днище карьера. В виде натеков нефть видна в вертикальных трещинах, прослеживающихся на всю высоту обнаженных высоких стенок карьера. Плотность нефти, по данным авторов, составляет 860 кг/м³. По данным [Vlierboom et al., 1986], нефть более тяжелая — с плотностью 16°–18° API (около 950 кг/м³).

Проявления углеводородного газа обнаружены при бурении гидрогеологических скважин в зоне депрессии в западной части кратера (район г. Мора). Во многих скважинах газ перенасыщает грунтовые и трещинные воды и выделяется в виде свободного газа. Состав свободного газа (данные авторов): углеводородный (CH₄ — 90–94%, тяжелые углеводороды — 0.0002%, азот 6–9%, гелий 0.01–0.02%) и азотно-углеводородный (CH₄ — 45–65%, тяжелые углеводороды — 0.001–0.12%, азот 34–44%, гелий 0.5–0.8%).

В стволе глубокой скважины Gravberg-1, пробуренной в центральном гранитном блоке, выделения свободного газа отсутствовали. В буровом шламе обнаружено два типа адсорбированного углеводородного газа, связанных с интрузиями долеритов и с гранитами. Высказывалось предположение, что углеводороды здесь образуются в результате реакции типа Фишера–Тропша [Laier, 1988] или в результате деятельности микроорганизмов [Drake et al., 2019]. По данным J. Castaño [1993], в центре кратера отмечаются следовые проявления метана с легким изотопом углерода ($\delta^{13}\text{C} = -60\text{‰}$), а в восточной части, в районе нефтепроявлений, выходы метана с утяжеленным изотопом углерода ($\delta^{13}\text{C} = -45\text{‰}$).

ИЗУЧЕННЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования на территории кратера Сильян проводились в основном вдоль широкой кольцевой зоны депрессий, с которой связаны проявления нефти, газа и гидротермального рудообразования. В этой зоне проанализированы образцы керны двух гидрогеологических скважин: “Мора” глубиной 485 м, пробуренной на участке газопроявлений, и “Солберг” глубиной 257 м, пробуренной на участке нефтепроявлений (всего 43 пробы). Кроме того, изучались образцы подзолистых почв, отобранные с глубины 1 м в зоне депрессий и на участках, прилегающих к ее границам с внутренней и внешней сторон кратера (всего 194 пробы). Также исследованы нефть на участке нефтепроявлений в карьере Солберг и образцы шлама из глубокой скважины Stenberg-1 (5 проб).

ПАУ для исследования извлекались нормальным гексаном из воздушно-сухих навесок горных пород и почв, измельченных до 0.25 мм механическим путем при комнатной температуре. Гекса-

новый экстракт представляет собой битумоид, в который переходят углеводороды, в том числе ПАУ, а также смолы и другие легкие гетероатомные соединения. Применение этого растворителя позволяет переходить к анализу ПАУ без дополнительных процедур очистки растворителя, так как гексан одновременно служит матрицей для замороженных молекул ПАУ при анализе методом “спектроскопии Э.В. Шпольского”.

Содержание гексановых битумоидов определяли по модифицированной методике люминесцентно-битуминологического анализа В.Н. Флоровской на анализаторе жидкости “Флюорат-02-2М” (“Люмэкс”, Санкт-Петербург) со сменными светофильтрами.

Идентификация и количественное определение индивидуальных ПАУ осуществлялись в гексановых битумоидах методом “спектроскопии Э.В. Шпольского” — спектрофлуориметрическим анализом в замороженных матрицах *n*-гексана при температуре -196°C [Алексеева, Теплицкая, 1981; Ровинский и др., 1988; Геохимия ..., 1996; Нурмухаметов и др., 2015]. Анализ проводили на установке “Флюорат-Панорама” с дополнительным монохроматором ЛМ-3. Количественный расчет концентраций ПАУ проводили по высоте пиков характеристической длины волны флуоресценции путем сравнения с сертифицированным эталоном SRM 2260a (США), содержащим раствор смеси ПАУ в толуоле.

Выход люминесценции в ультрафиолетовом диапазоне (300–340 нм) измерялся при возбуждении в диапазоне 240–280 нм. Суммарный выход люминесценции в видимой области измерялся в диапазоне длин волн 400–580 нм при возбуждении с максимумом 360 нм. Расчет концентрации вещества в растворе проводили по имеющимся в базе данных эталонам, близким по люминесцентным характеристикам к исследуемым растворам.

Для идентификации выбирались в основном незамещенные ПАУ — как характерные для объектов, подвергавшихся термическому воздействию, что свойственно импактным кратерам в целом и происходившим в них гидротермальным явлениям.

Во всех пробах проводилась идентификация и количественный анализ 11 незамещенных индивидуальных ПАУ, включая сумму алкилзамещенных гомологов 2-ядерного нафталина. ПАУ в сырой нефти идентифицировались в разбавленных растворах в *n*-гексане (до 10^{-6} г/мл) аналогично анализу гексановых битумоидов из горных пород и почв. Количественный анализ ПАУ в нефти не проводился.

Изучавшийся комплекс индивидуальных ПАУ и их некоторые люминесцентно-спектральные характеристики приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристические линии люминесценции (нм) для идентификации исследованных ПАУ [Алексеева, Теплицкая, 1988]

ПАУ	Молекулярная формула	Количество колец в молекуле	Линии возбуждения, ($\lambda_{\text{в}}$) нм	Линии флуоресценции, ($\lambda_{\text{фл}}$) нм
Гомологи нафталина	C_{10}H_8	2	290	320–328
Дифенил	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$	2	278	315
Флуорен	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}$	3	288	301.6
Фенантрен	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	3	255; 293	346
Антрацен	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	3	253; 357	377.4
Пирен	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}$	4	337	372
Хризен	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$	4	269	360.0/360.4
Бенз(а)антрацен	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$	4	290	383.9
Флуорантен	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}$	4	362	437
Бенз(а)пирен	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	5	367	403
Бенз(ghi)перилен	$\text{C}_{22}\text{H}_{12}$	6	367	419

Все анализы ПАУ выполнены в лаборатории углеродистых веществ биосферы географического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

“Спектроскопия Э.В. Шпольского” была выбрана как наиболее оптимальный метод, который отличается возможностью получать сигналы от целостных индивидуальных молекул, а также возможностью проводить массовые исследования ПАУ в геохимических пробах. Высокая чувствительность и селективность метода позволяют использовать малые навески (до 1–2 г). При этом надежно идентифицируются незамещенные и замещенные индивидуальные ПАУ в минералах, горных породах и почве, начиная с 0.5 нг/г. В разбавленных растворах ПАУ во избежание потерь при предварительной хроматографии применялся способ “спектрального фракционирования” — подбор селективного возбуждения и характеристических линий флуоресценции для каждого индивидуального соединения [Алексеева, Теплицкая, 1981].

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Распределение ПАУ в верхней части геологического разреза импактного кратера Сильян

В табл. 2 приведены данные по распространению битумоидов и ПАУ в керне гидрогеологических скважин “Мора” (на участке газопроявлений) и “Солберг” (на участке нефтепроявлений).

Скважина “Мора” глубиной около 500 м пробурена в западной части кратера, на участке газопроявлений в кольцевой зоне депрессий. В этой и соседних скважинах грунтовые и трещинные воды насыщены растворенным углеводородным газом, выделяющимся на поверхности в свободном

виде. В интервале 10–250 м скважина прошла осадочные породы — пачку известняков и аргиллитов ордовика и силура, а ниже (267–485 м) — докембрийские магматические породы (порфириды и габбро-нориты). Общая концентрация битумоидов и ПАУ в осадочных породах значительно выше по сравнению с теми же компонентами в магматических породах. В то же время, состав индивидуальных ПАУ в магматических породах разнообразнее, чем в осадочных породах.

В магматических породах с частотой 80% и более обнаруживаются гомологи нафталина, фенантрен, пирен, хризен. Идентифицированы также флуорен, дифенил, флуорантен, бенз(ghi)перилен, которые встречались в исследованных пробах с частотой 21–64%. В единичной пробе идентифицирован бенз(а)антрацен. Доля флуорантена в габброидах и порфиридах составляет от 19 до 38% суммы ПАУ, а доля дифенила в отдельных пробах достигает 20–72%. В осадочных породах с частотой более 80% встречаются только гомологи нафталина и фенантрен. Пирен и хризен идентифицированы в 50–67% проб. Только в 2 пробах из 12 обнаружены флуорен, бенз(а)антрацен, бенз(а)пирен, бенз(ghi)перилен в количествах 1–2 мкг/кг породы. Дифенил и флуорантен в осадочных породах не обнаружены.

Скважина “Солберг” пробурена в восточной части кольцевой депрессии, на участке нефтепроявлений. Скважина прошла по известнякам, аргиллитам и брекчиям ордовикского возраста и на глубине 298.5 м вскрыла граниты. В осадочных породах из скважины “Солберг” содержание битумоидов выше, чем в осадочных породах из скважины “Мора” более чем на порядок величины, а концентрация ПАУ больше в 2 раза. Чаше всего (71–100% случаев) в осадочных породах скважи-

Таблица 2. Распределение ПАУ в верхней части геологического разреза импактного кратера Сильян (мкг/кг)

Параметры	Гексановый бипумоид, мг/кг	Сумма ПАУ	Гомологи нафталина	Дифенил	Флуорен	Фенантрен	Антрацен	Пирен	Хризен	Флуорантен	Бенз(а)антрацен	Бенз(а)пирен	Бенз(ghi)перилен
Скважина “Мора” (газовое поле)													
Глубины 10–246 м, осадочные породы, 12 проб													
min	9	1200	0.02	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
max	2010	16600	8100	0	2	16300000	0	30	140	0	2	1	1
me	400	5800	400	0	0	2400	0	2	4	0	0	0	0
N, %	100	100	100	0	8	83	0	67	50	0	17	8	17
Глубины 267–485 м, магматические породы, 14 проб													
min	7	20	3	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
max	315	890	680	50	4	820	0	10	8	200	2	0	2
me	75	230	20	1	3	170	0	2	2	0	0	0	1
N, %	100	100	93	50	21	79	0	100	86	43	7	0	64
Скважина “Солберг” (нефтяное поле)													
Глубины 10–257 м, осадочные породы, 17 проб													
min	700	1600	300	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
max	36000	76600	324000	25900	0	17500	—	300	2500	70	1	0	940
me	5400	7000	2300	0	0	1600	0	3	0	0	0	0	0
N, %	100	100	100	47	0	82	18	71	29	18	24	0	18

Примечания. min – минимальное значение; max – максимальное значение; me – медиана; N – частота встречаемости данного соединения в % к общему количеству проб; 0 – соединение не идентифицировано или его концентрация ниже 1 мкг/кг.

ны “Солберг” встречались гомологи нафталина, фенантрен и пирен. В 50% проб обнаруживается дифенил, в 29% проб – хризен. В 3–4 пробах из 17 идентифицированы флуорантен, бенз(а)антрацен, бенз(ghi)перилен, антрацен. В нефти этого участка идентифицированы гомологи нафталина, фенантрен, антрацен, пирен, хризен, бенз(а)антрацен, бенз(ghi)перилен. В целом, состав ПАУ в керне скважины “Солберг” схож с составом ПАУ нефти этого участка. В частности, антрацен, присутствующий в составе нефти, идентифицирован только в отдельных пробах породы из “нефтяной” скважины “Солберг”, но ни разу не встретился в породах из “газовой” скважины “Мора”.

Распределение ПАУ в почвах на территории импактного кратера Сильян

Анализ образцов почв на территории кратера Сильян, проводившийся ранее (еще до начала глубоко бурения), показал, что вблизи поверхности существует геохимический ореол с четкими следами в почвах метана и тяжелых углеводородов. Газовый ореол совпадает с распространением

ванадия и никеля в почве и лишь частично – с осадочными породами, залегающими в кольцевой зоне депрессий. Характер ореола указывает на его связь с миграционными процессами в глубоких частях структуры импактного кратера [Karlsson, 1988].

Для изучения возможных миграций ПАУ из литологического комплекса кратера к поверхности и закрепления их в почвах как на сорбционном барьере было проведено площадное изучение ПАУ в почвах кольцевой зоны депрессий и на смежных с нею территориях. Образцы почв отбирались с глубины 1 м ручным буром.

Минеральная часть подзолистых почв и почвообразующих наносов представлена в основном флювиогляциальными песками и легкими суглинками, покрывающими подстилающие коренные магматические и осадочные породы. Содержание органического углерода в 70% исследованных проб было менее 1%. Сингенетическое образование ПАУ в таких объектах не представляется возможным. Источники повсеместного техногенного поступления ПАУ в почвы на данной территории отсутствуют.

Таблица 3. Характеристика участков почвенного опробования

№ участка	Положение участка	Подстилающие коренные породы	Геохимические особенности участка
1	Зона депрессий, западный блок (район г. Мора)	Известняки и сланцы ордовика и силура	Проявления свободного и растворенного углеводородного газа. Гидротермальные рудопроявления
2	Зона депрессий, юго-восточный блок (от Ратвика до Солберг)	Известняки ордовика	Проявления нефти на уровне грунтовых вод и в трещинах по стенкам карьера (“нефтяной участок”)
3	Зона депрессий, северные блоки (от Оре до Орсы)	Песчаники, сланцы, известняки ордовика и силура	Не разведан
4	Внутренняя восточная граница центрального блока и зоны депрессий (г. Бода)	Осадочные породы ордовика и силура, граниты центрального блока	Гидротермальные рудопроявления, старые указания на проявления нефти на горе Осмундберг
5	На востоке зоны депрессий	Осадочные породы ордовика и силура	Примыкает с юго-запада к “нефтяному участку”
6	Внешние блоки, примыкающие с юго-запада и юга к зоне депрессий	Протерозойские граниты	Участок примыкает с юга к оз. Сильян, в котором наблюдались проявления газа
7	Внешние блоки, примыкающие с востока и юго-востока к зоне депрессий	Протерозойские граниты	Вблизи участка имеются месторождения меди и никеля
8	Внешний блок северо-восточнее зоны депрессий	Мигматиты	Не разведан
9	Внешний блок северо-западнее зоны депрессий	Порфириты и осадочные породы ордовика и силура	Не разведан

В битумоидах, извлеченных из почв гексаном, идентифицированы все индивидуальные ПАУ, которые затем исследовались.

В почвах на изученной территории импактно-го кратера Сильян ПАУ распространены крайне неравномерно. Суммы идентифицированных ПАУ в пробах почв изменяются в пределах четырех числовых порядков: от 8 до 5800 мкг/кг, их средние содержания по участкам — от 157 до более 1800 мкг/кг, а индивидуальные ПАУ содержатся в почве в концентрациях от единиц и меньше до 5700 мкг/кг.

Самые распространенные ПАУ в почвах — гомологи нафталина (встречаются в 100% проб) и фенантрен (встречается в 88–100% проб).

Следующие по частоте обнаружения ПАУ в почвах — дифенил и флуорен (43–90% проб), пирен (30–82% проб), хризен (27–63% проб) и бенз(ghi)перилен (10–64% проб).

На распределение ПАУ в почвах могут влиять: положение участка в структуре кратера, состав подстилающих коренных пород, а также эпигенетические геохимические процессы, происходив-

шие на территории кратера в течение его геологической истории. Для лучшего понимания полученных данных территория опробования была поделена на 9 участков, различающихся положением в блоковой структуре кратера, типом подстилающих коренных горных пород и особенностями проявлений нефти, углеводородного газа и гидротермальных руд (табл. 3). Данные, приведенные в табл. 4, показывают, что частота обнаружения того или иного индивидуального ПАУ и его концентрация в почве не связаны ни с положением участка опробования в структуре кратера, ни с типом подстилающих коренных пород.

Участок 1 с газопроявлениями и примыкающий к нему внешний участок 6, по распространению индивидуальных ПАУ в почвах, практически идентичны. Наиболее часто (63–68% проб), после фенантрена и гомологов нафталина, в почвах распространены флуорен и хризен.

Участки 2, 5 и 7, объединенные в “нефтяное поле”, характеризуются превышением средних концентраций фенантрена, гомологов нафталина и суммы ПАУ над соответствующими углеводоро-

Таблица 4. Распределение ПАУ в почвах в кратере Сильян, мкг/кг

	Положение в кратере	Кольцевая депрессия			Внутренние блоки			Внешние блоки		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
ПАУ, мкг/кг	участок (см. рис. 1)									
	подстилающие породы	осадочные породы	осадочные породы	осадочные породы	осадочные породы, граниты	осадочные породы, граниты	граниты	граниты	мигматиты	порфиды, осадочные
	число проб	60	23	23	10	7	19	33	11	8
Гомологи нафталина	Частота обнаружения, %	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	Мин–макс	2–176	10–314	5–640	4–110	10–168	3–154	7–1884	13–53	7–71
	Среднее	16	99	67	33	47	33	106	31	28
	Стандартное отклонение	24	94	151	36	52	36	320	12	20
Дифенил	Частота обнаружения, %	60	52	43	80	43	58	61	55	43
	Мин–макс	0–86	0–173	0–122	0–53	0–42	0–75	0–129	0–67	0–82
	Среднее	13	43	14	27	12	17	27	20	24
	Стандартное отклонение	20	56	27	16	17	22	38	25	30
Флуорен	Частота обнаружения, %	63	61	61	90	43	68	73	73	43
	Мин–макс	0–9	0–21	0–8	0–26	0–3	0–10	0–6	0–9	0–8
	Среднее	1.3	3.9	1.8	8	1	3	2	3	3
	Стандартное отклонение	1.7	2.8	2	8.5	1	3	2	3	3
Фенантрен	Частота обнаружения, %	88	100	100	100	100	89	94	100	100
	Мин–макс	0–1178	15–4278	0–1925	65–2327	19–2999	0–1003	0–847	19–1314	279–5702
	Среднее	120	722	266	726	485	188	138	309	1804
	Стандартное отклонение	230	1085	473	776	1027	247	227	342	1807
Антрацен	Частота обнаружения, %	2	13	0	0	0	0	18	18	0
	Мин–макс	0–6	0–666	0	0	0	0	0–16	0–2	0
	Среднее	0.1	30	0	0	0	0	1	0	0
	Стандартное отклонение	0.8	136	0	0	0	0	3	1	0
Пирен	Частота обнаружения, %	50	74	74	30	71	47	79	82	43
	Мин–макс	0–4	0–20	0–53	0–1	0–3	0–4	0–16	0–10	0–3
	Среднее	0.7	3	3	0.4	2	1	2	2	1
	Стандартное отклонение	0.8	4.5	11	0.2	1	1	3	3	1

Таблица 4. Окончание

	Положение в кратере	Кольцевая депрессия				Внутренние блоки			Внешние блоки			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9		
ПАУ, мкг/кг	участок (см. рис. 1)	осадочные породы	осадочные породы	осадочные породы	осадочные породы, граниты	граниты	граниты	граниты	митматы	порфириты, осадочные породы		
	число проб	60	23	23	10	7	19	33	11	8		
Флуорантен	Частота обнаружения, %	20	9	17	0	0	21	15	18	43		
	Мин–макс	0–24	0–11	0–70	0	0	0–840	0–53	0–64	0–53		
	Среднее	2	0.5	4	0	0	48	3	8	14		
	Стандартное отклонение	5.6	2	14	0	0	187	10	19	21		
Хризен	Частота обнаружения, %	63	35	57	30	57	63	55	27	43		
	Мин–макс	0–13	0–38	0–58	0–4	0–5	0–5	0–8	0–4	0–4		
	Среднее	1.7	5	4	1	2	2	2	1	1		
	Стандартное отклонение	2.6	11	12	1.3	2	2	2	1	1		
Бенз(а)антрацен	Частота обнаружения, %	8	22	17	0	7	5	67	0	0		
	Мин–макс	0–6	0–4	0–15	0	0–1	0–1	0–7	0	0		
	Среднее	0.1	0.6	1	0	0	0	0	0	0		
	Стандартное отклонение	0.8	1.2	3	0	0	0	1	0	0		
Бенз(а)пирен	Частота обнаружения, %	2	9	0	0	7	5	0	0	0		
	Мин–макс	0–1.7	0–0.7	0	0	0–1	0–1	0	0	0		
	Среднее	0.07	0.11	0	0	0	0	0	0	0		
	Стандартное отклонение	0.2	0.2	0	0	0	0	0	0	0		
Бенз(ghi)перилен	Частота обнаружения, %	37	30	43	10	43	53	27	64	25		
	Мин–макс	0–2.6	0–3	0–2	0–2	0–2	0–2	0–2	0–4	0–2		
	Среднее	0.5	0.5	1	0	1	1	0	1	0		
	Стандартное отклонение	0.6	0.8	1	0	1	1	1	1	1		
Сумма 11 ПАУ	Мин–макс	8–1283	38–4670	16–1960	108–2500	31–3172	24–1141	21–1931	37–1412	287–5772		
	Среднее	157	906	362	798	549	291	281	376	1874		
	Стандартное отклонение	240	1240	487	820	1072	307	404	362	1826		
	Мин–макс	6–400	15–416	12–370	39–270	15–120	10–390	9–300	15–108	50–200		
Гексановый битумоид, мг/кг	Среднее	56	92	91	120	52	102	87	59	139		
	Стандартное отклонение	68	84	81	89	35	90	76	24	48		

Примечание. 0 – концентрация меньше 1 мкг/кг.

дами “газового поля” в 6 раз, а средние концентрации дифенила, флуорена, пирена и хризена — в 3–4 раза. В почвах “нефтяного поля” наиболее высокая частота встречаемости после фенантрена и гомологов нафталина наблюдается у пирена (71–79%).

Участок 4, находящийся на границе центрального гранитного блока и кольцевой депрессии, характеризуется следами активной гидротермальной деятельности. В почвах этого участка, наряду с фенантеном и гомологами нафталина, почти повсеместно присутствуют флуорен (90% проб) и дифенил (80% проб). Распространение каждого из других ПАУ не превышает 30% изученных проб.

В северных блоках кольцевой депрессии (участок 3) и примыкающего к нему с северо-востока внешнего участка 8, помимо фенантрена и гомологов нафталина, наиболее широкое распространение имеют пирен (74–82%) и флуорен (61–72%). Особенностью почв северо-западного участка 9 являются самые высокие в кратере концентрации фенантрена (в среднем 1804, максимально 5702 мкг/кг), на порядки превышающие концентрации других ПАУ. Другие ПАУ — гомологи нафталина, флуорен, дифенил, флуорантен, пирен и хризен — встречаются с одинаковой частотой (по 43%), со средними концентрациями от 1–3 до 14–28 мкг/кг.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Неравномерность распределения ПАУ в верхней части геологического разреза кратера Сильян и более широкое разнообразие индивидуальных молекул этих углеводородов в магматических породах, по сравнению с осадочными породами, позволяют судить о миграционном характере ПАУ в породах импактного кратера. В пользу этого вывода свидетельствует обнаружение ПАУ в нижних глубоких слоях кратера, вскрытых глубокой скважиной Stenberg-1.

В осадочных породах, в связи с их более высокой пористостью и сорбционной способностью общее количество битуминозных веществ и ПАУ значительно выше, чем в магматических породах.

Таким образом, можно предположить, что носителями ПАУ являются: в газовом поле — преимущественно газ, а в нефтяном поле — преимущественно компоненты нефти, которые при приближении к поверхности “утяжеляются”, всплывают и концентрируются над грунтово-трещинными водами.

В исследованных образцах почв кратера Сильян установлены как общие черты, так и различия в характере распределения индивидуальных ПАУ на участках с проявлениями углеводородного

газа, нефти и следами гидротермальной деятельности. Общие черты — это повсеместное присутствие в почвах фенантрена и гомологов нафталина, с подавляющей среди идентифицированных ПАУ концентрацией фенантрена. Различия заключаются в характере распределения других ПАУ на участках с разными особенностями происходивших геохимических процессов. В целом можно заключить, что ПАУ в почвах на территории кратера подтверждают наличие крупного ореола рассеяния углеводородов, обусловленного существованием нефти и газа в недрах, и процессов современной миграции углеводородов. По всей видимости, основным каналом миграции флюидов служит кольцевая зона депрессий, выраженная широкой мелкоблоковой морфоструктурной границей кратера.

О происхождении нефти в импактном кратере Сильян имеются разные точки зрения. Чаще всего ссылаются на работу F. Vlierboom с соавторами [Vlierboom et al., 1986], в которой тщательно исследованы сама нефть и вмещающие ее породы. На основании стабильных изотопов углерода и терпеноидных биомаркеров в “незрелых” ордовикско-силурийских сланцах, а также нахождения там же “более зрелой” нефти, авторы заключают, что локальное тепловое воздействие космического удара привело к геологически мгновенному “созреванию” органического вещества в материнской породе и к быстрой генерации и миграции нефти. Эта гипотеза не убедительна, так как авторы анализировали осадочные породы и нефть в зоне ореола рассеяния углеводородов, где сходство компонентов органического вещества пород с компонентами нефти является предопределенным.

Другая точка зрения о мантийном происхождении современных выходов углеводородов в кратере также не нашла убедительных доказательств. Так, например, ссылаются на изотопный анализ гелия, полученного из глубокой скважины, который указывает на его коровое происхождение. Некоторые авторы считают, что образование нефти можно объяснить процессами, происходящими внутри коры, без привлечения мантийного вклада [Komog et al., 1988]. В любом случае существование в настоящее время подтоков к поверхности свободной, мало деградированной нефти и углеводородного газа, образованных 300–400 млн лет назад в полностью эродированных впоследствии породах, необъяснимо ни с геологической, ни с геохимической точек зрения.

Наиболее вероятным источником углеводородов в кратере Сильян остается считать геологически недавнюю гидротермальную деятельность в недрах, следы которой отмечаются в виде нефтяных включений в кристаллах минералов. Можно наблюдать, что в настоящее время постоянно

идет подток углеводородов из глубин кратера с образованием широкого геохимического ореола. Полициклические ароматические углеводороды трассируют этот ореол как в горных породах, так и в почвах. Контрастная неоднородность распределения одних и тех же ПАУ как в керне скважин, так и в почвах показывает, что эти вещества не были изначально присущи вмещающей среде.

В наиболее широкой юго-западной части зоны депрессий спонтанно мигрируют к поверхности, в основном, газовые компоненты флюида, которые выносят легкие битуминозные вещества и ПАУ. В водонасыщенной шапке осадочных пород состав ПАУ становится беднее, так как они частично рассеиваются в трещинных и грунтовых водах. Тем не менее, в почвах остаются специфические признаки, характерные только для газовых геохимических полей. Наиболее распространенные ПАУ на участке газопрооявлений – флуорен и хризен. В восточной, наиболее узкой части депрессии нефть вместе с газом выжимается к поверхности. Газ, по-видимому, без следа уходит в атмосферу, а нефть удерживается осадочными породами. Снизу и почти до земной поверхности битумоид и ПАУ хорошо коррелируются, это позволяет предположить, что ПАУ мигрируют в растворенном в нефти состоянии. Специфические признаки ПАУ в почве на участках с нефтепроявлениями выражены в наиболее широком распространении пирена и флуорена, а также в аномальных концентрациях фенантрена. В почвах этой же геодинамической зоны хорошо выражена связь распространения ПАУ со следами гидротермальной деятельности. Таким образом, геохимия ПАУ в импактных кратерах – хороший инструмент для индикации потоков углеводородов в земной коре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные сведения показывают, что импактные кратеры можно рассматривать как каналы углеводородной дегазации Земли и как перспективные объекты для поисков нефтегазовых скоплений. Маловыразительные в этом отношении результаты глубокого бурения в кратере Сильян можно объяснить неудачным расположением скважин. Они были пробурены не в проницаемых зонах, благоприятных для миграции углеводородов, а в плотном гранитном массиве, где отсутствовали флюидопроводящие каналы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алексеева Т.А., Теплицкая Т.А. Спектрофлуориметрические методы анализа ароматических углеводородов в природных средах. Л.: Гидрометеиздат, 1981. 215 с.

Геохимия полициклических ароматических углеводородов в горных породах и почвах. М.: Изд-во МГУ, 1996. 192 с.

Гептнер А.Р., Алексеева Т.А., Пиковский Ю.И. Полициклические ароматические углеводороды в вулканических породах и гидротермальных минералах Исландии // Литология и полез. ископаемые. 1999. № 6. С. 619–631.

Каминский Ф.В., Кулакова И.И., Оглоблина А.И. О полициклических ароматических углеводородах в карбонадо и алмазе // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 4. С. 985–988.

Константинова Е.Ю. и др. Полициклические ароматические углеводороды в почвах промышленных и селитебных зон Тюмени // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329. № 8. С. 66–79.

Кудрявцев Н.А. Нефть, газ и твердые битумы в изверженных и метаморфических породах // Труды ВНИГРИ. Вып. 142. Л.: Гостоптехиздат, 1959. 278 с.

Масайтис В.Л. Минерагенические следствия притока космического вещества // Планета Земля. Энциклопедический справочник. Том “Минерагения”. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2008. С. 249–260.

Мелош Г. Образование ударных кратеров. Геологический процесс. М.: Мир, 1994. 336 с.

Нурмухаметов Р.Н., Нерсесова Г.Н., Уткина Л.Ф. Аналитические применения тонкоструктурных спектров люминесценции сложных органических молекул при низких температурах // Проблемы аналитической химии. Т. 19. Люминесцентный анализ / Под ред. Г.И. Романовской. М.: Наука, 2015. С. 50–83.

Пиковский Ю.И., Оглоблина А.И., Шепелева Н.Н., Бугарь Н.Ю. Выявление признаков нефтегазоносности по комплексу полициклических ароматических УВ // Геология нефти и газа. 1991. № 7. С. 22–26.

Пиковский Ю.И., Гласко М.П., Кучеров В.Г. Блоковая структура и нефтегазоносность импактного кратера Сильян // Геология и геофизика. 2017. Т. 58. № 2. С. 243–249.

Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 224 с.

Симонейт Б.Р.Т. Созревание органического вещества и образование нефти: гидротермальный аспект // Геохимия. 1986. № 2. С. 236–254.

Сорокина Т.С., Кодина Л.А., Галимов Э.М. Геохимия полициклических ароматических углеводородов в осадочных отложениях с различным тепловым режимом // Геохимия. 1986. № 11. С. 1650–1659.

Флоровская В.Н., Зезин Р.Б., Овчинникова Л.И. и др. Диагностика органических веществ в горных породах и минералах магматического и гидротермального происхождения. М.: Наука, 1968. 252 с.

Хаустов А.П., Редина М.М. Геохимические маркеры на основе соотношений концентраций ПАУ в нефти и нефтезагрязненных объектах // Геохимия. 2017. № 1. С. 57–67.

Цибарт А.С., Геннадиев А.Н. Ассоциации полициклических ароматических углеводородов в пройденных пожарами почвах // Вестник МГУ. 2011. Сер. 5. География. № 3. С. 13–20.

- Цибарт А.С., Геннадиев А.Н.* Полициклические ароматические углеводороды в почвах: источники, поведение, диагностическое значение (обзор) // Почвоведение. 2013. № 7. С. 788–802.
- Alexsander R., Strachan M.G., Kagi R.I., Van Bronswijk W.* Heating rate effects on aromatic maturity indicators // Org. Geochem. 1986. V. 10. P. 997–1003.
- Belcher C.M., Finch P., Collinson M. E., Scott A.C., Grassineau N.V.* Geochemical evidence for combustion of hydrocarbons during the K-T impact event // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2009. V. 106. P. 4112–4117.
- Calhoun G.G.* Fluorescence analysis can identify movable oil in self-sourcing reservoirs // Oil & Gas J. 1995. V. 93(23). P. 39–42.
- Castaño J.R.* Prospects for commercial abiogenic gas production: implications from the Siljan Ring area, Sweden // The future of energy gases / Ed. D.G. Howell. Washington: U.S. Geological survey professional paper 1570, 1993. P. 133–154.
- Chernova T.G., Paropkari A.L., Pikovskii Yu.I., Alekseeva T.A.* Hydrocarbons in the Bay of Bengal and Central Indian Basin bottom sediments: indicators of geochemical processes in the lithosphere // Mar. Chem. 1999. V. 66. P. 231–243.
- Chernova T.G., Rao P.S., Pikovskii Yu.I. et al.* The composition and the source of hydrocarbons in sediments taken from the tectonically active Andaman Backarc Basin, Indian Ocean // Mar. Chem. 2001. V. 75. P. 1–15.
- Collini B.* Geological Setting of the Siljan Ring Structure // Deep Drilling in Crystalline Bedrock. V. 1. The Deep Gas Drilling in the Siljan Impact Structure, Sweden and Astroblemes / Eds A. Boden, K.G. Eriksson. Berlin: Springer-Verlag, 1988. P. 349–364.
- Curtiss D.K., Wavrek D.A.* Hydrocarbons in Meteorite Impact Structures: Oil Reserves in the Ames Feature // JOM. 1998. V. 50(12). P. 35–37.
- Drake H., Roberts N.M.W., Heim C. et al.* Timing and origin of natural gas accumulation in the Siljan impact structure, Sweden // Nat. Commun. 2019. V 10. 4736.
- Donofrio R.R.* Impact craters: implications for basement hydrocarbon production // J. Pet. Geol. 1981. V. 3(3). P. 279–302.
- Donofrio R.R.* North American impact structures hold giant field potential. // Oil & Gas J. 1998. V. 96(19). P. 69–83.
- Durelius D.* The Gravity Field of the Siljan Ring Structure // Deep Drilling in Crystalline Bedrock. V. 1. The Deep Gas Drilling in the Siljan Impact Structure, Sweden and Astroblemes / Eds A. Boden, K.G. Eriksson. Berlin: Springer-Verlag, 1988. P. 85–94.
- Fetzer J.C., Simoneit B.R.T., Budzinski H. et al.* Identification of Large PAHs in Bitumens from Deep-Sea Hydrothermal Vents // 15th International Symposium on Polycyclic Aromatic Compounds PAC Chemistry, Biology and Environmental Impact, Italy, 19–22 Sept. 1995. Abstracts. P. 119.
- Garrigues P., De Sury R., Angelin M.L., Bellocq J., Oudin J.L., Ewald M.* Relation of the methylated aromatic hydrocarbon distribution pattern to the maturity of organic matter in the ancient sediments from the Mahakam Delta // Geochim. Cosmochim. Acta. 1988. V. 52(2). P. 375–384.
- Hode T., Dalwigk I.V., Broman C.* A Hydrothermal System Associated with the Siljan Impact Structure, Sweden // Implications for the Search for Fossil Life on Mars // Astrobiology. 2003. V. 3(2). P. 271–289.
- Johansson A.* Geochemical studies on the Boda Pb–Zn deposit in the Siljan astrobleme. Central Sweden // GFF. 1984. V. 106. P. 15–25.
- Karlsson P.O.* Preparatory Investigation – an Overview // Deep Drilling in Crystalline Bedrock. V. 1. The Deep Gas Drilling in the Siljan Impact Structure, Sweden and Astroblemes / Eds A. Boden, K.G. Eriksson. Berlin: Springer-Verlag, 1988. P. 10–17.
- Kawka O.E., Simoneit B.R.T.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in hydrothermal petroleum from the Guaymas Basin spreading center // Appl. Geochem. 1990. V. 5. P. 17–27.
- Komor S.C., Valley J.W., Brown P.E., Collini B.* Fluid Inclusions in Granite from the Siljan Ring Impact Structure and Surrounding Regions // Deep Drilling in Crystalline Bedrock. V. 1. The Deep Gas Drilling in the Siljan Impact Structure, Sweden and Astroblemes / Eds A. Boden, K.G. Eriksson. Berlin: Springer-Verlag, 1988. P. 180–208.
- Kutcherov V.G., Krayushkin V.A.* Deep-seated abiogenic origin of petroleum: From geological assessment to physical theory // Rev. Geophys. 2010. V. 48. P. 1–30.
- Laflamme R., Hites R.* The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments // Geochim. Cosmochim. Acta. 1978. V. 42. P. 289–303.
- Laier T.* Light Hydrocarbons in Drill Cuttings from the Gravberg-1 Borehole // Deep Drilling in Crystalline Bedrock. V. 1. The Deep Gas Drilling in the Siljan Impact Structure, Sweden and Astroblemes / Eds A. Boden, K.G. Eriksson. Berlin: Springer-Verlag, 1988. P. 140–147.
- Lund C.E., Roberts R.G., Dahl-Jensen T. et al.* Deep Crustal Structure in the Vicinity of the Siljan Ring // Deep Drilling in Crystalline Bedrock. V. 1. The Deep Gas Drilling in the Siljan Impact Structure, Sweden and Astroblemes / Eds A. Boden, K.G. Eriksson. Berlin: Springer-Verlag, 1988. P. 355–364.
- Osinski G.R., Tornabene L.L., Banerjee N.R. et al.* Impact generated hydrothermal systems on Earth and Mars // Icarus. 2013. V. 224. P. 347–363.
- Radke M.* Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oil // Mar. Pet. Geol. 1988. V. 5. P. 224–236.
- Simoneit R.T.* Petroleum generation, an easy and widespread process in hydrothermal systems: an overview // Appl. Geochem. 1990. V. 5. P. 3–15.
- Venkatesan M.I., Dahl J.* Organic geochemical evidence for global fires at the Cretaceous/Tertiary boundary // Nature. 1989. V. 338. P. 57–60.
- Vlierboom F.W., Collini B., Zumberge J.E.* The occurrence of petroleum in sedimentary rocks of the meteor impact crater at Lake Siljan, Sweden // Org. Geochem. 1986. V. 10(1–3). P. 153–161.
- Wickman F.E.* The Siljan ring impact structure: Possible connections with minor ores in its neighborhood // GFF. 1994. V. 116(3). P. 145–146.
- Wolbach W.S., Gilmour I., Anders E. et al.* Global fire at the Cretaceous–Tertiary boundary // Nature. 1988. V. 334. P. 665–669.

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Rocks and Soils of the Impact Crater Siljan (Sweden)

Yu. I. Pikovsky^{1,*}, N. I. Khlynina^{1,*}, V. G. Kutcherov^{2,**}

¹*Faculty of Geography, Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, 1, Moscow, 119899 Russia*

²*Gubkin University (Research University), Leninsky prosp., 65, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: lummgu@mail.ru*

***e-mail: vladimir.kutcherov@energy.kth.se*

Based on the new data obtained, the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the lithological complex and soils on the territory of the Siljan impact crater (Scandinavian shield, central Sweden) is considered. Ten individual unsubstituted PAHs were identified, including diphenyl, fluorene, phenanthrene, anthracene, pyrene, chrysene, fluoranthene, benzo(a)anthracene, benzo(a)pyrene, benzo(ghi)perylene, and a number of substituted naphthalene homologues. PAHs were analyzed by the spectroscopy method of E.V. Shpolsky. The studies were carried out in the edge of the crater — an annular morphostructural depression and in the adjacent territories. The depression is characterized by traces of hydrothermal activity and modern oil and gas seepages. In the area of gas seepage at depths of 267–485 m in the igneous complex of rocks, 9 out of 11 studied PAHs were identified in a total concentration of 20 to 890 µg/kg. In sedimentary rocks at depths from 10 to 250 m, only homologues of naphthalene, phenanthrene, and pyrene were found. In the area oil seepage in sedimentary rocks, the concentration of PAHs is 2 times higher than in the area of gas seepage, and their composition (naphthalene homologues, phenanthrene, pyrene, diphenyl, chrysene) is close to the composition of PAHs in oil. In general, in the soils on the territory of the crater, according to PAHs, a scattering halo of hydrocarbons is recorded, presumably due to the existence of oil and gas seepages and traces of hydrothermal activity. The characteristics of this halo are differentiated in space, and make it possible to predict hydrocarbon seepages in undiscovered areas.

Keywords: Siljan impact crater, oil and gas occurrences, polycyclic aromatic hydrocarbons.