

УДК 504.4.054:550.47

БИТУМОИДЫ ГОЛОЦЕНОВЫХ ОСАДКОВ БАРЕНЦЕВА МОРЯ

© 2020 г. И. А. Немировская^{1,*}, академик РАН Л. И. Лобковский^{1,3}, Ю. С. Глянцева²

Поступило 04.05.2020 г.

После доработки 12.05.2020 г.

Принято к публикации 02.06.2020 г.

Представлены результаты по содержанию, составу и распределению хлороформенных битумоидов (ХБ) в голоценовых осадках Баренцева моря (68 рейс НИС “Академик Мстислав Келдыш” июль–август 2017 г.). В зависимости от условий осадконакопления концентрации ХБ в среднем изменялись (мкг/г сухого веса): арх. Н. Земля (174) > арх. Шпицберген (131) > Западная часть (78) > Центральная часть (68) > ЗФИ (52). В составе ХБ практически половину составляли УВ (в среднем 46%, максимум – 85%). Распределение ХБ по глубине захоронения носит различный характер и зависит не только от гранулометрического состава осадков и содержания в них органического вещества, но и от изменчивости окислительно-восстановительных условий и эндогенных потоков из осадочной толщи. Поэтому маркеры состава алканов и спектры ИК-Фурье указывали как на седиментационный (Мурманская банка, шельф ЗФИ), так и на точечный эндогенный нефтяной (шельф арх. Шпицберген, Медвежинский желоб) источник углеводородов.

Ключевые слова: донные осадки, органическое вещество, битуминозность, углеводороды, алканы, эндогенный источник

DOI: 10.31857/S2686739720080162

Прогноз зон нефте- и газонакопления в морских акваториях требует детального изучения органического вещества (ОВ), а также геологических условий формирования нефтяного потенциала донных отложений [1, 2]. В Баренцевом море природа голоценовых осадков в основном морская терригенная с заметным влиянием погребенных аллювиальных фаций в прибрежной части шельфа и ледово-морских на севере акватории [3]. Процессы раннего диагенеза, усложненные биотурбацией, протекают в условиях термодинамической неравновесности [4].

С целью выявления геохимических особенностей ОВ Баренцева моря были проведены битуминологические исследования донных осадков, а в их составе углеводородов (УВ) в пробах, отобранных в 68 рейсе НИС “Академик Мстислав Келдыш” (июль–август 2017 г.). Опыт морских исследований показывает, что надежная и наиболее полная расшифровка состава ОВ возможна

только при использовании всего комплекса диагенетических параметров [5].

Донные осадки отбирали с помощью дночерпателя “Океан” и мультикорера. В лабораторных условиях выделяли хлороформенный битумоид (ХБ). Комплекс аналитических исследований включал: изучение структурно-группового состава ХБ и их фракций методом ИК-Фурье спектроскопии; содержание $C_{орг}$ методом сухого сжигания; состав насыщенных УВ-методом хромато-масс-спектроскопии. Подробности аналитических процедур описаны [5, 6].

Согласно полученным данным содержание ХБ в поверхностном слое донных осадков изменялось от 12 до 336 мкг/г, при среднем 104 мкг/г (табл. 1). Для различных районов Баренцева моря средние концентрации ХБ уменьшались в последовательности (мкг/г сухого веса): арх. Н. Земля (174) > арх. Шпицберген (131) > Западная часть (78) > Центральная часть (68) > Земля Франца Иосифа – ЗФИ (52). В этой же последовательности изменялись их концентрации в составе ОВ, которые в среднем колебались в интервале 2.91% (Н. Земля) – 0.52% (ЗФИ). Наиболее высокие концентрации ХБ приурочены к илистым осадкам: в северной оконечности арх. Н. Земля (станции 5566 и 5567) и на шельфе арх. Шпицберген – в восточной части (на станциях 5551 и 5552 – 226–267 мкг/г) и южной части (на станциях 5532 и 5531 – 179–211 мкг/г, рис. 1). На этих станциях

¹ Институт Океанологии им. П.П. Ширшова, Российская академия наук, Москва, Россия

² Московский Физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

³ Институт Проблем нефти и газа, Сибирское отделение Российской академии наук, Якутск, Россия

*E-mail: nemir44@mail.ru

Таблица 1. Содержание и состав ХБ поверхностного слоя донных осадков Баренцева моря

Район	Станции	n*	C _{орг} , %	ХБ, мкг/г	Групповой состав ХБ, %			
					УВ	Бензолные смолы	Спирто-бенз. смолы	Асфальтены
					<u>Интервал</u> Среднее	<u>Интервал</u> Среднее	<u>Интервал</u> Среднее	<u>Интервал</u> Среднее
Все районы	5542–5581	33	0.032–2.377	12–336	15–85	3–31	1–56	2–72
			1.023	103	46	14	26	14
Западная часть	5522–5541	13	0.032–1.692	14–211	19–54	7–17	22–52	3–29
			0.647	78	40	13	34	14
Шпицберген	5542–5556	12	1.113–2.377	42–267	24–65	9–31	21–56	4–29
			1.729	131	41	14	32	13
ЗФИ	5557–5564	8	0.720–1.720	20–109	15–68	8–14	20–31	3–46
			1.235	32	42	11	22	25
Новая Земля	5565–5569	5	0.800–1.662	42–336	15–69	5–31	8–45	2–72
			1.193	174	45	14	23	18
Центральная часть	5570–5573, 5578–5581	8	0.32–1.937	12–176	43–85	3–23	1–33	3–10
			0.926	69	61	16	18	6

* – количество проб.

содержание C_{орг} превышало 1%. Минимальное содержание ХБ (12 мкг/г) установлено в песчаном осадке на Мурманской банке на ст. 5581 (рис. 1) при содержании C_{орг} 0.032%. Наши данные по содержанию ХБ совпали с полученными ранее в осадках восточной части Баренцева моря, где их величины изменялись в интервале 100–300 мкг/г в алевроитовых и пелитовых разностях [7].

Практически во всех районах моря в составе ХБ доминировала фракция УВ, максимально на шельфе Норвегии на ст. 5579 – 85%. В остальных районах моря концентрации УВ были близкими, и в среднем колебались в интервале от 41% (район арх. Шпицбергена) до 45% (район арх. Н. Земля). Средние концентрации изменялись в поверхностном слое в последовательности (%): УВ (46) > спирто-бензолные смолы (24) > асфальтены (15) > бензолные смолы (14).

В осадках Западно-Новоземельского желоба (ст. 5565, глубина 350 м) в отличие от других районов моря установлено аномально высокое содержание асфальтенов (72%, табл. 1), что характерно для преобразованного ОВ [5]. На соседней ст. 5566 (глубина 180 м) доля асфальтенов снижалась до 8%. На стадии диагенеза накопление смолисто-асфальтовых компонентов тесно связано с составом и окислительно-восстановительной обстановкой осадка, а также глубиной моря. Известно, что с увеличением глубины моря растет количество асфальтенов в осадках, а асфальтоногеновых кислот и спиртобензолных смол уменьшается [8].

Изменчивость концентраций ХБ в голоценовых осадках Баренцева моря носила различный характер (рис. 1). На шельфе Норвегии (ст. 5579) и на севере Западно-Новоземельского желоба (ст. 5565) происходило плавное уменьшение содержания ХБ с глубиной захоронения (на ст. 5565 в 1.6 раз к слою 20 см). На ст. 5542 в Медвежинском желобе в толще осадков содержание ХБ уменьшалось в 1.5 раза до слоя 20 см, где его концентрация достигала 64 мкг/г, а при переходе от слоя 15–20 см к слою 20–25 см, наоборот, увеличивалось до 81 мкг/г.

На ст. 5560 на шельфе ЗФИ при переходе от слоя 0–3 к слою 5–10 см содержание ХБ резко возрастало (в 3.7 раза с 80 до 298 мкг/г), а к слою 15–20 см уменьшалось в 6 раз до 49 мкг/г. При этом в групповом составе ХБ на всех горизонтах УВ (68–72%) преобладали над смолисто-асфальтовыми компонентами (27–32%). Близкое распределение ХБ наблюдалось в осадочной толще на ст. 5572 в Центральном желобе, где содержание ХБ увеличивалось в 4 раза с 79 до 326 мкг/г в слое 5–10 см, а затем уменьшалось к слою 20 см в 2 раза до 138 мкг/г. В составе ХБ также доминировали УВ, но их доля в составе ХБ была меньше, чем на ст. 5560 – всего 53–59%, а количество смол и асфальтенов колебалось от 41 до 47%.

В противоположность этому на станциях 5533 и 5555 в шельфовой части арх. Шпицберген и в центральной части (ст. 5548) содержание ХБ изменялось от слоя к слою, но наиболее высокие концентрации установлены в нижнем горизонте (до 270 мкг/г, ст. 5548, рис. 1). В составе ХБ с глубиной захоронения концентрации УВ плавно

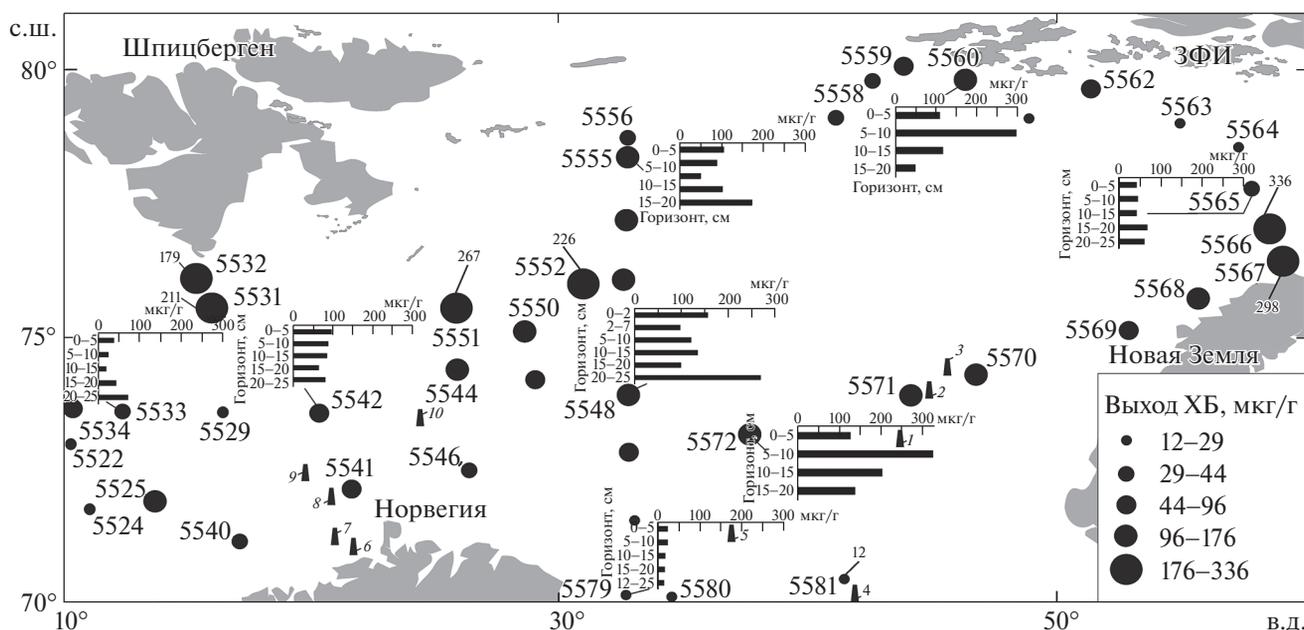


Рис. 1. Распределение ХБ (мкг/г) в поверхностном слое донных осадков и изменение концентраций ХБ на отдельных станциях в осадочной толще. 5522–5581 – номера станций отбора проб. Цифрами 1, 2...10 обозначены нефтегазовые месторождения: 1 – Штокмановское газоконденсатное; 2 – Ледовое газоконденсатное; 3 – Лудловское газовое; 4 – Мурманское газовое; 5 – Северо-Кильдинское газовое; 6 – Голиаф нефтяное; 7 – Снёвит газовое; 8 – Альта нефтяное; 9 – Йохан Кастберг нефтяное; 10 – Вистинг нефтяное.

увеличивались на ст. 5555 с 48 до 58% к слою 20 см. Такое изменение состава ХБ в толще осадков может происходить при трансформации нефтяных УВ, что приводит к изменению доли смолистых компонентов [9], в Баренцевом море в наших исследованиях с 52 до 43%. В осадках ст. 5555 согласно ИК-спектрам в составе ХБ преобладали УВ с метиленовыми и метильными группами (полосы поглощения (п.п.) – 1460, 1380, 720 см⁻¹) над кислородсодержащими карбонильными и эфирными группами (п.п. 1700–1740, 1170 см⁻¹). В толще осадка увеличивались структурные группы, соответствующие ароматическим нефтяным УВ с незамещенными атомами водорода в бензольном кольце (п.п. 750, 810, 880 см⁻¹) и ароматических циклов (п.п. 1600 см⁻¹) [6].

В толще осадков на ст. 5548 в групповом составе ХБ также возрастало количество УВ с 33% на гор. 0–5 см до 51% к гор. 20–25 см. Однако в ИК-спектрах ХБ доминировали соединения с длинными метиленовыми цепями, как в углеводородной, так и в асфальтово-смолистой фракции (дублет в области 720–730 см⁻¹) и отсутствовали полосы, характерные для ароматических структур.

В составе насыщенных УВ донных осадков доминировали n-алканы, доля которых в среднем составила 78%, а концентрация более устойчивых изо-алканов, – всего 11%, при отношении изо-алканов к n-алканам 0.14. В большинстве проб преобладали высокомолекулярные гомологи n-алканов, о чем свидетельствуют значения отно-

шения $\Sigma n-C_{13}-C_{20}/\Sigma n-C_{21}-C_{35}$, в среднем – 0.36. Довольно низкие значения величины СРІ (отношение нечетных к четным алканам), которые в высокомолекулярной области изменялись в интервале 1.28–3.66 (в среднем 1.94), может указывать на незначительное преобразование УВ. Примечательно, что в осадках Штокмановской площади величины СРІ были еще ниже: 0.72–1.83 [10] и были ниже значений, характерных для гумусового рассеянного ОВ раннедиагенетической стадии трансформации: 1.5–4.4 [7]. Значения СРІ обычно увеличиваются при трансформации УВ, так как в составе n-алканов возрастает серия нечетных более устойчивых терригенных гомологов [5, 11]. Для сравнения: в голоценовых шельфовых осадках Карского моря величины СРІ_{22–33} изменялись в интервале 2.5–8.1, при средней СРІ_{22–33} величине 5.2 [12].

Распределение маркеров в составе алканов свидетельствовало о разных процессах, происходящих в осадочной толще. На отдельных станциях с глубиной захоронения наблюдались изменения в низкомолекулярной области n-алканов (станции 5533, 5542, рис. 2). При этом при переходе от окисленного к восстановленному слою состав алканов становился более “автохтонным”, чем в поверхностном, так как возрастало количество низкомолекулярных гомологов, и на станциях 5531 они доминировали в составе алканов: $\Sigma n-C_{13}-C_{20}/\Sigma n-C_{21}-C_{35} = 1.42$. Повышенные величины этого отношения установлены на ст. 5533 (0.82) и

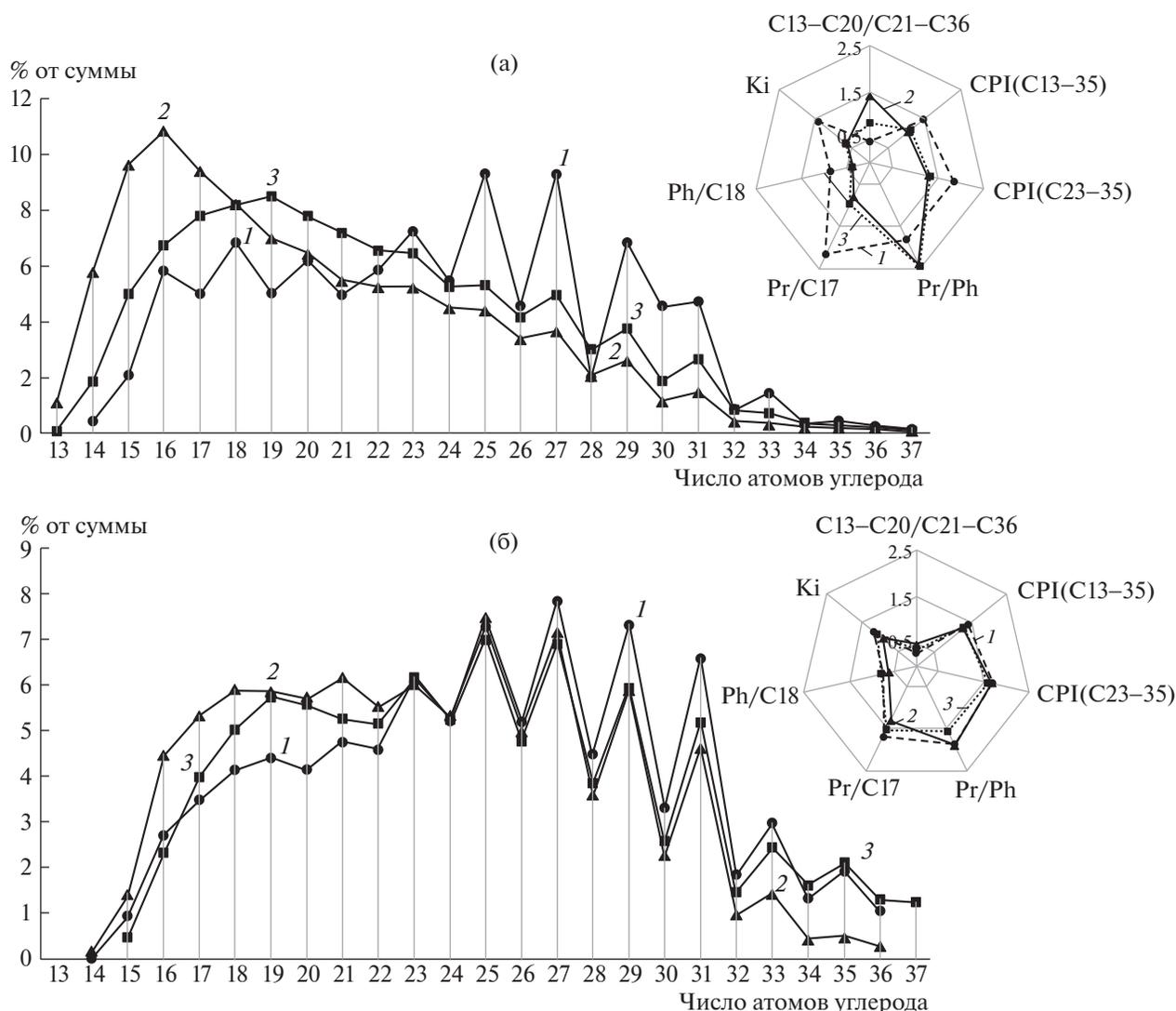


Рис. 2. Изменение алканов и распределение основных маркеров в их составе. (а) – в поверхностном слое 1 – ст. 5525, 2 – ст. 5531, 3 – ст. 5532; (б) – в толще осадков на ст. 5542: 1 – 0–5 см, 2 – 5–10 см, 3 – 10–20 см.

ст. 5555 (0.52–0.64) (рис. 2). Малую степень деградации алканов подтверждают также значения коэффициента изопреноидности – $Ki = (\Sigma(\text{Pr} + \text{Ph}) / \Sigma(\text{n-C}_{17} + \text{C}_{18}))$, которые близки к 1 (в среднем 1.18). Последнее также может указывать на незначительный вклад микробных процессов в состав алканов [13]. Величины Ki практически равны в поверхностном и подповерхностном слоях осадков, так как не происходит утраты низкомолекулярных гомологов с глубиной захоронения (рис. 2). В толще осадков значения основных маркеров мало изменялись (рис. 2б).

Таким образом, в зависимости от условий осадконакопления содержание ХБ для различных районов изменялось в среднем в 5.4 раза (табл. 1). Геохимическая обстановка накопления и начальная стадия преобразования ОВ накладывает свой отпечаток на состав ХБ и в первую очередь на содержание и состав УВ. На участках шельфа, где

доминируют процессы устойчивой аккумуляции (ст. 5579), формируется голоценовая толща с наименьшей изменчивостью ХБ. Аномалии в составе ХБ с глубиной захоронения позволяют предположить в качестве их источника поступление УВ из нижележащих горизонтов. Высокий нефтегазоносный потенциал Баренцева моря и особенности поверхности морского дна (воронки покмарков) делают данное предположение вполне обоснованным. Особенно это относится к углеводистым осадкам на шельфе арх. Шпицберген и осадкам Медвежинского желоба (станции 5525, 5533, 5555). Исследования потоков метана установило повышенную их эмиссию из донных осадков вблизи Стурфьорда на ст. 5531 (до 4140 нмоль л^{-1}) в воде у дна, при фоновом 50–800 нмоль л^{-1} [14]. Считается, что УВ могут двигаться во флюидных потоках как отдельная фаза по порам осадочных пород и оставлять геохимический след в поверхностных

осадках благодаря аккумуляции, особенно в местах газовой разгрузки [15]. Низкие величины CPI (рис. 2), свидетельствующие о слабой степени деградации алканов, могут служить подтверждением этого предположения.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Отбор проб осуществляли за счет Программы IX.131.1, результаты получены в рамках государственного задания (тема № 0149–2019–0007), обобщение результатов и подготовка к публикации – при поддержке РНФ проект 19–17–00234 и проект АААА–А17–1170400710036–4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григоренко Ю.Н. Зоны нефтегазоаккумуляции как объект накопления и прогноза // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2016. № 4. http://www.ngtp.ru/gub/6/49_2016.pdf
2. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти: Пер. с англ. М.: Мир, 1981. 501 с.
3. Тарасов Г.А., Алексеев В.В. Литолого-геологические особенности среды обитания организмов // Палеогеография и палеоэкология Баренцева и Белого морей в четвертичный период. Апатиты: КНЦ РАН, 1987. С. 24–43.
4. Баренцевская шельфовая плита / под ред. И.С. Грамберга. Л.: Недра, 1988. 264 с.
5. Немировская И.А. Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М.: Научн. Мир, 2013. 432 с.
6. Glyaznetsova Yu.S., Zueva I.N., Chalaya O.N., Lifshits S.Kh. Features of Bitumoids Composition of Bottom Sediments of the Coastal Zone of the East Siberian Sea // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 2018. № 193 012009. P. 1–6. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/193/1/012009>
7. Печорское море. Опыт системных исследований. М.: Издательская группа “Море”, 2003. 486 с.
8. Борисова Л.С. Геохимия, состав и структура протоасфальтенов в органическом веществе современных озерных осадков // Геология и геофизика. 2017. Т. 58. № 3–4. С. 366–371.
9. Ehrhardt J.D. Negative-Ion Mass Spectra of Methylated Diuretics // Rapid. Com. Mass. Spect. 1992. V. 6. № 5. P. 349–351.
10. Немировская И.А., Травкина А.В. Содержание и состав углеводородов донных осадков Штокманского месторождения Баренцева моря // Водные ресурсы. 2014. Т. 41. № 6. С. 585–595.
11. Yunker M.B., Macdonald R.W., Ross P.S., et al. Alkane and PAH Provenance and Potential Bioavailability in Coastal Marine Sediments Subject to a Gradient of Anthropogenic Sources in British Columbia, Canada // Organic Geochemistry. 2015. № 89–90. P. 80–116.
12. Fernandes M.B., Sicre M.A. The Importance of Terrestrial Organic Carbon Inputs on Kara Sea Shelves as Revealed by n-alkanes, OC and $\delta^{13}\text{C}$ Values // Organic Geochemistry. 2000. V. 31. P. 363–374.
13. Nishimura M., Baker E.W. Possible Origin of n-alkanes with Remarkable Even-to-odd Predominance in Recent Marine Sediments // Geochim. Cosmochim. Acta. 1985. V. 50 (2). P. 299–305.
14. Кравчишина М.Д., Новигатский А.Н., Саввичев А.С. и др. Исследование седиментосистем Баренцева моря и Норвежско-Гренландского бассейна в 68-м рейсе научно-исследовательского судна “Академик Мстислав Келдыш” // Океанология. 2019. Т. 59. № 1. С. 167–169.
15. England W.A., MacKenzie A.S., Mann D.M., Quigley T.M. The Movement and Entrapment of Petroleum Fluids in the Subsurface // J. Geological Soc. 1987. V. 144. P. 327–347.

BITUMOIDS OF HOLOCENE SEDIMENTS OF THE BARENTS SEA

I. A. Nemirovskaya^{a, #}, Academician of the RAS L. I. Lobkovsky^{a, b}, and Yu. S. Glyaznetsova^c

^a Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

^b Moscow Institute of Physics and Technology, Moscow Region, Dolgoprudny, Russian Federation

^c Institute of Oil and Gas Problems, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Yakutsk, Russian Federation

[#] E-mail: nemir44@mail.ru

The results of studying the content and composition of chloroform bitumoids (CBs) in the Holocene sediments of the Barents Sea are presented (Cruise 68th R/V Akademik Mstislav Keldysh, July – August 2017). Depending on the conditions of sedimentation, CB concentrations varied on average ($\mu\text{g/g}$ dry weight): arch. New Earth (174) > arch. Svalbard (131) > Western part (78) > Central part (68) > Franz Josef Land (52). In the composition of CBs, almost half were HCs (on average 46%, maximum – 85%). The distribution of CB along the burial depth is different and depends not only on the granulometric composition of sediments and the content of organic matter in them, but also on the variability of redox conditions and endogenous flows from a sedimentary thickness of rocks. Therefore, composition markers of alkane and IR-Fourier spectra indicated both sources of HCs as sedimentary (Murmansk bank, the ZPI shelf) as point endogenous oil (shelf of arch. Svalbard, Medvezhinsky trench).

Keywords: bottom sediments, organic matter, bituminous, hydrocarbons, alkanes, endogenous source