#### **———** МОРСКАЯ ГЕОЛОГИЯ **——**

УЛК 550.47:556.54

# ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ БИТУМОИДОВ В ДОННЫХ ОСАДКАХ БАРЕНЦЕВА МОРЯ

© 2020 г. Ю. С. Глязнецова<sup>1, \*</sup>, И. А. Немировская<sup>2, \*\*</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск, Россия
<sup>2</sup>Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, Россия
\*\*e-mail glyaz1408@mail.ru
\*\*e-mail: nemir44@mail.ru
Поступила в редакцию 17.05.2020 г.

Поступила в редакцию 17.05.2020 г. После доработки 20.05.2020 г. Принята к публикации 22.06.2020 г.

Представлены результаты по содержанию, составу и распределению хлороформенных битумоидов (ХБ) в голоценовых осадках Баренцева моря (68-й 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 (69) > ЗФИ (52). В составе ХБ практически половину составляли углеводороды (в среднем 46%, максимально — 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 флюидных потоков углеводородов из осадочной толщи. Поэтому маркеры состава алканов и спектры ИК-Фурье указывали как на седиментационный (Мурманская банка, шельф ЗФИ), так и на точечный нефтяной (шельф арх. Шпицберген, Медвежинский желоб) источник углеводородов.

**Ключевые слова:** донные осадки, органическое вещество, битуминозность, углеводороды, алканы **DOI:** 10.31857/S0030157420050068

Баренцево море относится к одному из наиболее перспективных акваторий освоения шельфовых ресурсов [7]. Необходимость раздельного прогноза зон нефте- и газонакопления в Баренцевом море требует детального изучения органического вещества (ОВ), а также геологических условий формирования нефтяного потенциала отложений в разных структурных зонах моря [6, 20, 22]. Аномалии в распределении компонентов ОВ, а в их составе углеводородов (УВ), могут служить прямыми признаками их генезиса [16]. С целью выявления геохимических особенностей ОВ Баренцева моря были проведены битуминологические исследования донных осадков и УВ в пробах, отобранных в 68-м рейсе НИС "Академик Мстислав Келдыш" (июль-август 2017 г.).

Кроме того, изучение состава, распределения и генезиса УВ в донных осадках может служить основой для последующего геоэкологического контроля при разведочных и добычных работах [12, 15, 23]. При этом необходимо учитывать природный углеводородный фон, возникающий вследствие естественной жизнедеятельности фитопланктона и высачивания УВ из осадочной толщи [12, 23, 28].

ОВ и УВ, присутствующие в водах и донных осадках, обычно характеризуются сложным составом [12]. Они представляют собой разные по

происхождению автохтонные и аллохтонные компоненты. Первые сингенетичны окружающей среде и состоят из продуктов био- и геохимических процессов трансформации ОВ, протекающих в водной толще в ходе седиментогенеза и на ранних стадиях захоронения в осадках. Вторая, эпигенетическая категория УВ еще более разнообразная. В нее включаются продукты, мигрирующие из осадочных толщ, где их образование происходит в процессах катагенеза и в жестких условиях метаморфизма [6, 8]. Наконец, в составе УВ могут присутствовать антропогенные компоненты, попадающие в водную среду (особенно на мелководье) и в донные осадки с нефтью и нефтепродуктами при загрязнении ими акваторий [23].

Опыт морских исследований показывает, что надежная и наиболее полная расшифровка генетического состава ОВ возможна при использовании всего комплекса диагенетических параметров [12]. Изучение состава УВ в Баренцевом море определяет выбор стратегии геолого-разведочных работ и становится актуальной и необходимой задачей для оценки его перспектив [18].

#### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Донные осадки отбирали с помощью дночерпателя "Океан" и мультикорера как с поверхности 0—3 см, так и с разных горизонтов с интервалом 5 см. Пробы замораживали при температуре —18°С и доставляли в стационарную лабораторию. Из размороженных и высушенных при комнатной температуре проб ситованием выделяли фракцию 0.5 мм. Оценку содержания экстрагируемого ОВ в донных осадках определяли по выходу хлороформенных битумоидов (ХБ), извлекаемых экстракцией хлороформом [21, 27].

Комплекс аналитических исследований включал: изучение структурно-группового состава ХБ и их фракций методом ИК-Фурье спектроскопии на спектрометре "Protege 460" фирмы "Nicolet" в диапазоне волновых чисел  $500-4000 \text{ см}^{-1}$ , аттестованном в соответствии со стандартами ISO 9000 и 9002 Госстандартом России. Расшифровка спектров проведена по атласам ИК-спектров и таблицам волновых чисел [2, 3]. Групповой состав ХБ определяли по аттестованной методике с помощью жидкостно-адсорбционной колоночной хроматографии после осаждения асфальтенов 40-кратным количеством петролейного эфира. Мальтеновую часть разделяли на УВ, бензольные и спиртобензольные смолы, выполняемую сочетанием элюэнтного (для УВ) и вытеснительного (для смолистой части) методов на стеклянных колонках, заполненных силикагелем [27].

Для анализа насыщенных УВ использовали хромато-масс-спектрометр Agilent 6890, имеющий интерфейс с высокоэффективным массселективным детектором Agilent 5973N, с кварцевой капиллярной колонкой  $30 \text{ м} \times 0.25 \text{ мм}$ , импрегнированной фазой HP-5MS; газ-носитель — гелий, скорость потока — 1 мл/мин, программирование температуры от  $100 \text{ до } 300^{\circ}\text{C}$  со скоростью  $6^{\circ}\text{C/мин}$ , при температуре испарителя —  $320^{\circ}\text{C}$ , ионизирующее напряжение источника — 70 eV. Идентификацию соединений осуществляли по временам удерживания путем сравнения полученных масс-фрагментограмм с уже имеющимися спектрами в библиотеке системы [17].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

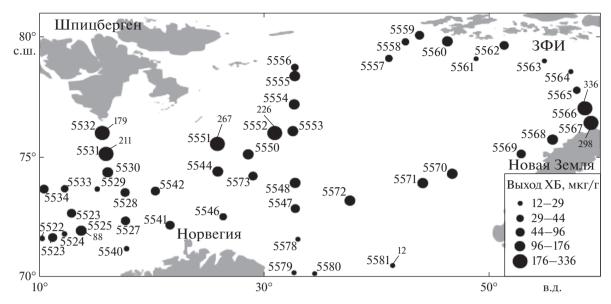
В Баренцевом море природа голоценовых осадков в основном морская терригенная с заметным влиянием аллювиальных фаций в прибрежной части шельфа и ледово-морских на севере акватории [1]. Особенности ледового режима и рельефа дна, а также тесно связанные с ними процессы динамики водной массы определяют направленность литодинамических процессов. Большинство изученных отложений представлены терригенными бескарбонатными алевритовыми алеврито-пелитовыми илами с примесью грубообломочного материала. Процессы раннего диагенеза протекают в условиях термодинамической неравновесности, а биотурбация усложняет эти процессы [19]. В современных и голоценовых отложениях широко развиты процессы аутигенного минералообразования в зависимости от окислительно-восстановительных условий и от скорости биогеохимических реакций [11].

Полученные данные показали, что содержание ХБ в поверхностном слое донных осадков изменялось от 12 до 336 мкг/г, при средней 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 (69) > 3ФИ – Земля Франца-Иосифа (52). В этой же последовательности изменялись их концентрации в составе ОВ (%), которые в среднем колебались в интервале 2.91 (H. Земля) — 0.52 (ЗФИ). Наиболее высокие концентрации ХБ (рис. 1) 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). На этих станциях содержание  $C_{opr}$  превышало 1%. Минимальное содержание  $X\dot{B}$  (12 мкг/г) установлено в песчанистом осадке Мурманской банки на ст. 5581 при содержании  $C_{odd}$  0.032%.

Наши данные по содержанию XБ совпадают с полученными ранее в осадках восточной части Баренцева моря, где их величины изменялись в интервале 100—300 мкг/г в алевритовых и пелитовых разностях и были значительно меньше 100 мкг/г в песках [16].

В противоположность этому средние концентрации Сорг в донных осадках уменьшались в последовательности (%): арх. Шпицберген (1.729) > > 3ФИ (1.235) > Н. Земля (1.193) > Центральная часть (0.926) > Западная часть моря (0.647) [13]. Сопоставление данных по влажности осадков и Сорг показало, что гранулометрический состав в большей степени оказывает влияние на распределение Сорг в Центральной части моря, где значение коэффициента корреляции между этими параметрами: r = 0.89 (n = 8), в районе  $3\Phi M - r =$ = 0.84, n = 7 и в районе арх. Шпицберген -r = 0.76, n = 10. Хуже связи между этими параметрами в районе Н. Земли (r = 0.47). Было установлено [13], что в акватории Штокманского месторождения связь между распределением  $C_{\rm opr}$ , УВ и влажности осадков отсутствовала:  $r(C_{\rm opr}-{\rm УВ})=0.02~(n=7)$ , а  $r({\rm УВ-Bл.})=-0.45$ , что может указывать на дополнительные источники ОВ, не связанные с минеральной матрицей [14, 15].

Специфика донных отложений находит отражение в групповом компонентном составе XБ (табл. 1), где средние концентрации изменялись в поверхностном слое в последовательности (%): УВ (46) > спирто-бензольные смолы (26) > асфальтены (15) > бензольные смолы (14). В составе XБ практически половину (в среднем 46%) составляли УВ, с максимумом на шельфе Норвегии



**Рис. 1.** Распределение XБ в поверхностном слое донных осадков. 5522—5581— номера станций отбора проб. Мелким шрифтом со стрелками приведены концентрации на некоторых станциях (мкг/г).

(ст. 5579) — 85% (рис. 2). В остальных районах моря концентрации УВ в составе ХБ были близкими и в среднем колебались в интервале от 41% (район арх. Шпицбергена) до 45% (район арх. Н. Земля). В осадках Западно-Новоземельского желоба (ст. 5565, глубина 350 м), в отличие от других районов моря, установлено аномально высокое содержание асфальтенов (72%, рис. 2), что характерно для преобразованного ОВ [12]. На стадии диагенеза накопление смолисто-асфальтеновых компонентов тесно связано с составом осадка, глубиной отбора проб и окислительно-восста-

новительной обстановкой в осадочной толще. С увеличением глубины отбора проб количество асфальтенов растет, а асфальтогеновых кислот и спиртобензольных смол уменьшается [4, 9]. Поэтому на ст. 5566 при глубине моря 180 м доля асфальтенов уже снизилась до 8.3%.

Изменчивость концентраций ХБ в голоценовых осадках Баренцева моря носила различный характер (рис. 3). На шельфе Норвегии (ст. 5579) и на севере Предновоземельского прогиба (ст. 5565) происходило плавное уменьшение содержания

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

Район	Станции	n*	С <sub>орг</sub> , %	ХБ, мкг/г	Групповой состав ХБ, %				
					УВ	бензольные смолы	спирто-бенз. смолы	асфальтены	
			Интервал Среднее	<u>Интервал</u> Среднее	<u>Интервал</u> Среднее	<u>Интервал</u> Среднее	Интервал Среднее	Интервал Среднее	
Все районы	5542-5581	33	0.032-2.377	12-336	14.7-85.2	3.4-30.9	1.3-55.9	1.5-72.4	
Западная часть	5522-5541	13	1.023 0.032–1.692	104 14–211	46.1 19–54	14.0 7–17	26.4 22–52	15.0 3–29	
Шпицберген	5542-5556	12	0.647 1.113–2.377	78 42–267	40 23.9–64.9	13 8.9–30.9	34 21.2–55.9	$\frac{14}{3.7-28.6}$	
3ФИ	5557-5564	8	1.729 0.720–1.720	131 20–109	40.7 14.7–68.2	13.7 8.1–14.0	32.2 20.0–30.8	13.4 3.4–46.5	
Новая Земля	5565-5569	5	1.235 0.800-1.662	52 42–336	41.6 14.7–69.4	11.1 5.4–31	22.4 7.5–44.7	24.9 1.5–72.4	
Центральная часть	5570-5573, 5578-5581	8	1.193 0.32–1.937	174 12–176	44.6 42.5–85.2	13.85	23.1 1.3–33.1	18.5 3.3–10.1	
пасть	2370 3301		0.926	69	60.9	15.5	17.7	5.9	

<sup>\*</sup> Количество проб.

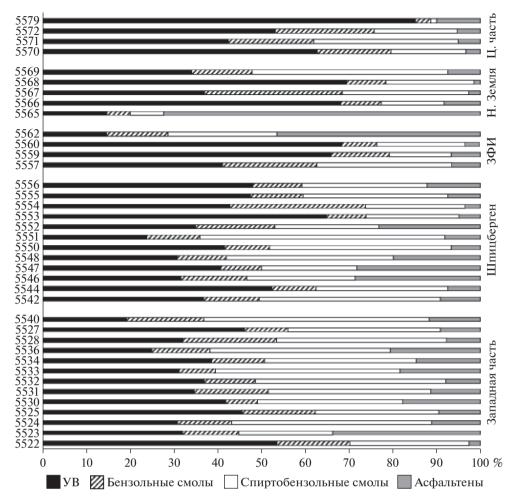


Рис. 2. Групповой компонентный состав ХБ поверхностных донных осадков на отдельных станциях.

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 см 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-асфальтеновыми 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. 3). На ст. 5555 в составе ХБ с глубиной захоронения концентрации УВ плавно увеличивались к слою 20-25 см с 48 до 58%. Такие изменения состава ХБ в толще осадков могут происходить при трансформации высачивающихся нефтяных УВ [24]. Последнее приводит также к изменению доли смолистых компонентов 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<sup>-1</sup>) над кислородсодержащими карбонильными и эфирными группами (п.п. 1700—1740, 1170 см<sup>-1</sup>). 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.  $1600 \text{ см}^{-1}$ ) [27].

В толще осадков на ст. 5548 в групповом составе XБ также возрастало количество УВ с 33% на гор. 0-5 см до 51% к гор. 20-25 см. Однако в

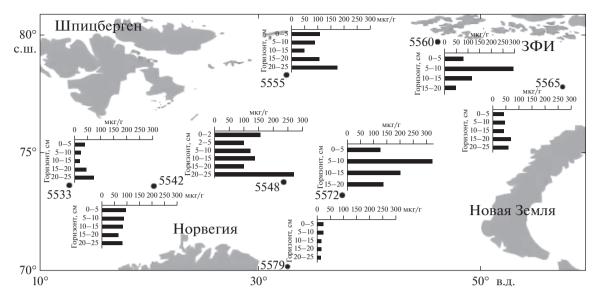


Рис. 3. Распределение ХБ в осадочной толще на отдельных станциях.

ИК-спектрах ХБ доминировали соединения с длинными метиленовыми цепями, как в углеводородной, так и в асфальтово-смолистой фракции (дублет в области 720—730 см<sup>-1</sup>), и отсутствовали полосы, характерные для ароматических структур.

В составе насыщенных УВ донных осадков доминировали н-алканы, доля которых в среднем составила 78.2%, а концентрация более устойчивых изо-алканов, – всего 10.7%, при отношении изо-алканов к н-алканам 0.14 (табл. 2). В большинстве проб преобладали высокомолекулярные гомологи н-алканов (рис. 4, табл. 2), об этом свидетельствуют значения отношения ∑н-C<sub>13</sub>- $C_{20}/\Sigma$ н- $C_{21}$ - $C_{35}$ , 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), могут указывать на незначительное преобразование УВ. Примечательно, что в осадках Штокманской площади значения СРІ были еще ниже -0.72-1.83 [14], и были ниже значений, характерных для гумусового рассеянного ОВ раннедиагенетической стадии трансформации: 1.5-4.4 [16].

Значения СРІ обычно увеличиваются при трансформации УВ, так как в составе н-алканов возрастает серия нечетных более устойчивых терригенных гомологов [8, 12, 30]. Для сравнения, в голоценовых шельфовых осадках Карского моря величины СРІ<sub>22-33</sub> изменялись в интервале 2.5—8.1, при средней 5.2 [26].

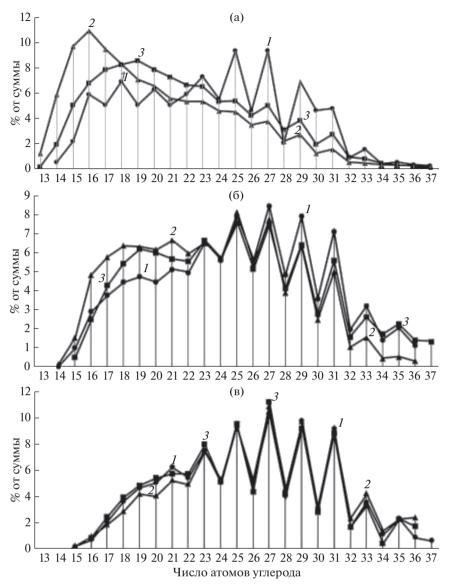
Распределение маркеров в составе алканов свидетельствовало о разных процессах, происходящих в осадочной толще. На ст. 5531 в составе н-алканов доминировали низкомолекулярные гомологи и отношение  $\Sigma_{H}-C_{13}-C_{20}/\Sigma_{H}-C_{21}-C_{35}=1.42$  (табл. 2), повышенное значение этого от-

ношения также наблюдалось в осадках станций 5532 (0.84) и 5555 (0.62). На отдельных станциях рост доли низкомолекулярных гомологов происходил в толще осадков (станции 5542, 5560, рис. 4). При этом при переходе от окисленного к восстановленному слою состав алканов становился более "автохтонным", чем в поверхностном.

Изменчивость в составе УВ осадков основных изомеров пристана (Pr) и фитана (Pf) приводит к тому, что их отношение колебалось в большом интервале: 0.52-2.12 (табл. 2). Доминировал преимущественно Рг, что свидетельствует об образовании УВ непосредственно в толще осадков. Отношение  $Pr/H-C_{17}$  в большинстве проб < 1, так как степень трансформации н-алканов незначительна. Это подтверждают и низкие значения коэффициента изопреноидности —  $Ki = (\sum (Pr + Ph)/$  $\Sigma$ (н-C<sub>17</sub> + C<sub>18</sub>), который близок к 1 (в среднем 1.18). Последнее также может указывать на незначительный вклад микробиальных процессов в состав алканов [29]. Величины Кі практически равны в поверхностном и подповерхностном слоях осадков, так как не происходит утраты низкомолекулярных гомологов с глубиной захоронения (рис. 5).

При этом, если на шельфе арх. Шпицберген и в Медвежинском желобе происходило изменение величин основных маркеров в составе алканов в толще осадков, особенно отношение изопреноидов (рис. 5a, 6), то в осадках ст. 5560 на шельфе  $3\Phi И$  их значения были неизменными, за исключением величины  $CPI_{23-35}$ , которая уменьшалась с глубиной захоронения (рис. 5a).

Таким образом, в зависимости от условий осадконакопления содержание XБ для различных районов изменялось в среднем в 5.4 раза (табл. 1). Геохимическая обстановка накопления и началь-



**Рис. 4.** Изменение состава алканов: (а) — в поверхностном слое I — ст. 5525, 2 — ст. 5531, 3 — ст. 5532; (6) — в толше осадков на ст. 5542: I — 0—5 см, 2 — 5—10 см, 3 — 10—20 см; (в) — на ст. 5560: I — 0—5 см, 2 — 5—10 см, 3 — 10—20 см.

ная стадия преобразования ОВ накладывают свой отпечаток на состав ХБ и в первую очередь на соотношение между УВ и смолисто-асфальтеновыми компонентами. Накопление последних связано с составом осадка, глубиной отбора проб и с окислительно-восстановительной обстановкой захоронения [4]. Согласно полученным данным, повышенные концентрации УВ в поверхностном слое донных осадков приурочены к южной акватории Шпицбергена, Зюйдкапскому и Медвежинскому желобам (табл. 1). В распределении ХБ и Сорг гранулометрический фактор не всегда оказывает одинаковое влияние. Ранее, в центральной части моря, где наблюдается влияние полярного фронта, способствующего подъему глубинных вод, обогащенных биогенными элементами, содержание  $C_{\rm opr}$  достигало 3.12% [16]. Во время

наших исследований столь высокие концентрации  $C_{\text{орг}}$  не зафиксированы, а максимальное содержание установлено в районе арх. Шпицберген на ст. 5551 - 2.377% [13].

На участках шельфа, где доминируют процессы устойчивой аккумуляции (ст. 5579), формируется голоценовая толща с наименьшей изменчивостью ХБ (рис. 3). Однако во многих районах моря сопоставление осредненных геохимических параметров показало нетипичное их распределение. Аномалии в составе ХБ и УВ с глубиной захоронения позволяют предположить существование дополнительного фактора, определяющего специфику их распределения по глубине разреза. В качестве источника ХБ можно рассматривать поступление УВ из нижележащих горизонтов, так как они доминируют практически во всех пробах.

Таблица 2. Распределение насыщенных УВ в донных осадках на отдельных станциях

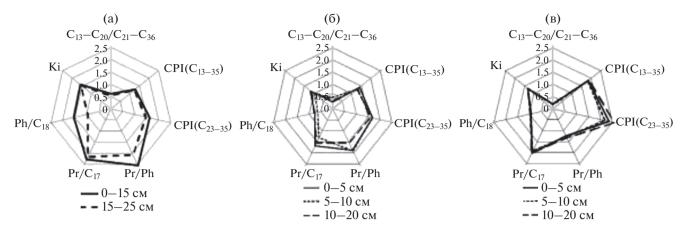
Станция/	$\sum HC_{13}-C_{20}$	∑изопр.	CPI		D /D1.	Dm/rrC	Dla /rrC	Pr + Ph
горизонт, см	$\overline{\sum_{H} C_{21} - C_{35}}$	$\frac{\underline{}}{\sum \text{н-алканов}}$	н-С <sub>13</sub> -С <sub>35</sub>	н-С <sub>23</sub> -С <sub>35</sub>	Pr/Ph	Pr/нС <sub>17</sub>	Ph/нC <sub>18</sub>	$\overline{{}_{H}C_{17} + {}_{H}C_{18}}$
5522/0-5	0.31	0.14	1.50	2.18	0.32	0.66	1.01	0.89
5523/0-5	0.50	0.16	1.35	2.19	1.00	0.82	0.66	0.73
5523/5-25	0.40	0.16	1.49	2.14	1.00	0.82	0.78	0.90
5524/0-5	0.67	0.26	1.32	2.02	1.83	1.28	0.86	1.09
5524/5-20	0.75	0.25	1.28	1.99	1.68	1.16	0.79	0.99
5525/0-5	0.45	0.22	1.47	1.86	1.81	2.15	0.86	1.41
5528/0-5	0.21	0.07	1.20	1.35	0.68	1.13	0.72	1.84
5530/0-5	0.39	0.12	1.13	1.29	1.32	1.06	0.58	0.78
5531/0-5	1.42	0.21	1.03	1.28	2.40	0.82	0.39	0.62
5532/0-5	0.84	0.17	1.12	1.33	2.44	0.99	0.39	0.68
5533/0-5	0.38	0.13	1.57	2.46	0.73	0.74	0.68	0.70
5534/0-5	0.35	0.13	1.29	1.69	1.09	1.06	0.61	0.79
5534/5-20	0.29	0.13	1.30	1.59	0.93	1.05	0.75	0.87
5536/0-5	0.18	0.06	1.29	1.36	0.48	0.62	0.66	0.64
5540/0-5	0.10	0.04	1.14	1.17	0.55	0.67	0.82	0.76
5542/0-5	0.28	0.14	1.41	1.68	1.88	1.68	0.75	1.18
5542/5-10	0.47	0.17	1.27	1.67	1.91	1.31	0.63	0.95
5542/10-20	0.34	0.16	1.32	1.59	1.56	1.53	0.78	1.11
5544/0-5	0.17	0.07	1.42	1.84	0.57	1.61	1.03	1.18
5546/0-5	0.22	0.10	1.36	1.56	1.02	1.14	0.72	0.89
5547/0-5	0.16	0.11	1.57	1.87	0.52	1.20	1.42	1.33
5548/0-5	0.15	0.09	1.68	1.95	1.10	1.44	0.97	1.17
5548/5-10	0.22	0.10	1.71	2.16	1.03	1.10	0.78	0.92
5548/10-20	0.20	0.09	1.73	2.14	1.03	1.10	0.76	0.90
5551/0-5	0.32	0.13	1.37	2.00	2.12	1.75	0.63	1.11
5554/0-5	0.29	0.19	1.45	1.78	1.85	2.36	0.90	1.63
5555/0-15	0.62	0.29	1.27	1.63	2.56	2.29	1.54	1.58
5555/15-25	0.54	0.27	1.22	1.47	2.08	2.19	0.96	1.54
5560/0-5	0.19	0.09	1.85	2.36	1.24	2.01	0.92	1.32
5560/5-10	0.16	0.08	1.82	2.19	1.28	1.94	0.96	1.34
5560/10-20	0.21	0.10	1.89	2.58	1.31	2.02	0.95	1.35
5566/0-3	0.12	0.08	2.71	3.66	0.49	1.45	3.25	2.31
5567/0-3	0.20	0.09	1.69	2.11	0.77	1.62	1.10	1.28

Учитывая высокий нефтегазоносный потенциал Баренцева моря и особенности поверхности морского дна (воронки покмарков), данное предположение вполне обосновано. Существование периодов быстрого погружения, а также накопление битуминозных пород является достоверным признаком возможного накопления значительного количества УВ [5]. Особенно это относится к углеродистым осадкам на шельфе арх. Шпицберген (ст. 5555) и осадкам Медвежинского желоба и Стур-фиорда (ст. 5525-5533). Рассчитанные коэффициенты поглощения кислородсодержащих и ароматических соединений в ИК-спектрах ХБ на ст. 5555 также показали рост структур ароматических УВ к слою 15-25 см. Исследование потоков метана установило повышенную их эмиссию из донных осадков вблизи Стур-фьорда на ст. 5531 (до 4140 нмоль  $\pi^{-1}$ ) в воде у дна, при фоновом 50-800 нмоль  $\pi^{-1}$  [10], то есть дегазацию метана из донных отложений.

Флюидные потоки и их трансформация в поверхностном слое рассматривалась в качестве ос-

новного источника УВ при исследовании донных осадков в районе Штокманской площади [12–15]. Здесь в осадочной толще на фоне уменьшения содержания  $C_{opr}$  наблюдался рост величин УВ [14]. Предполагалось, что увеличение концентраций УВ в пересчете на сухую массу в подповерхностном слое 10-20 см с 8 до 85 мкг/г и в составе  $C_{opt}$ (в среднем ≤ 1%) по сравнению с поверхностным 4—19 мкг/г обусловлено снижением интенсивности флюидных потоков. Необходимо учитывать, что углеводородные залежи Штокманского месторождения перекрыты непроницаемой толщей преимущественно глинистых пород [11]. Разгрузки флюидных источников оказывают влияние на распределение и состав УВ в толще донных осадков и в придонных водах.

Считается, что высокомолекулярные 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, 25]. Низкие величины СРІ (табл. 2),



**Рис. 5.** Распределение основных маркеров в составе алканов в осадочной толше: (a) - ст. 5555, (б) - ст. 5542, (в) - ст. 5560.

свидетельствующие о слабой степени деградации алканов, могут служить подтверждением этого предположения. Поэтому осадки Баренцева моря можно рассматривать, как динамическую генерирующую систему, являющуюся функцией геологического пространства и времени [4].

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты изучения ХБ в донных осадках Баренцева моря показали, что их концентрации изменялись от 12 до 336 мкг/г, при средней 104 мкг/г. Для различных районов моря средние концентрации ХБ уменьшались в последовательности (мкг/г сухого веса): Н. Земля (174) > арх. Шпицберген (131) > Западная часть (78) > Центральная часть (69) > ЗФИ (52). В составе ХБ во многих районах преобладала углеводородная фракция, доля которой в центральной части моря достигала на ст. 5579 (шельф Норвегии) — 85.2%. В преобразованном ОВ в осадках Западно-Новоземельского желоба (ст. 5565), в отличие от других районов моря, установлено аномально высокое содержание асфальтенов (72%).

Распределение концентраций XБ так же, как их компонентный состав в голоценовых осадках, носит различный характер и зависит от условий осадконакопления, изменчивости окислительновосстановительных условий и флюидных потоков из осадочной толщи. Наименьшая изменчивость XБ по разрезу осадков происходит при доминировании седиментационных процессов накопления осадков.

В составе насыщенных УВ донных осадков доминировали н-алканы (до 72%), в составе которых преобладали высокомолекулярные нечетные гомологи. Низкие значения величины СРІ (1.47—3.66, в среднем 1.90), указывали на незначительное преобразование УВ. Аномалии в распределении и в составе ХБ и УВ на отдельных станциях арх. Шпицберген и в Медвежинском желобе Ба-

ренцева моря формируются за счет возможного точечного влияния потоков УВ из толши осадков.

Источники финансирования. Отбор проб осуществляли за счет Программы IX.131.1, результаты получены в рамках государственного задания (тема 0128-2019-0011), обобщение результатов и подготовка к публикации — при поддержке РНФ проект 19-17-00234 и проекта АААА-А17-1170400710036-4.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Баренцевская шельфовая плита / под ред. И.С. Грамберга. Л.: Недра, 1988. 264 с.
- Беллами Л. ИК-спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963. 590 с.
- 3. *Беллами Л*. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. 318 с.
- 4. *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.
- 5. Галиева Е.Р. Оценка перспектив нефтегазоносности Баренцевоморского бассейна по критерию скорости осадконакопления // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2009. Т. 4. [Электронный ресурс] URL: http://www.ngtp.ru/rub/5/28\_2009.pdf (дата обращения: 17.03.2020).
- 6. Григоренко Ю.Н. Зоны нефтегазонакопления как объект накопления и прогноза // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2016. № 4. [Электронный ресурс] URL: http://www.ngtp.ru/rub/6/49\_2016.pdf (дата обращения: 27.03.2020).
- 7. *Каминский В.Д., Супруненко О.И., Смирнов А.Н. и др.* Современное ресурсное состояние и перспективы освоения минерально-сырьевой базы шельфовой области российской Арктики // Разведка и охрана недр. 2016. № 9. С. 136—142.
- 8. *Каширцев В.А.* Органическая геохимия нафтидов востока Сибирской платформы. Якутск: ЯФ Изд-ва СО РАН, 2003. 160 с.
- 9. *Конторович А.Э., Борисова Л.С.* Состав асфальтенов как индикатор типа рассеянного органического вещества // Геохимия. 1994. № 11. С. 1660—1667.

- 10. 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.
- 11. Леин А.Ю., Немировская И.А., Иванов М.В. Изотопный состав органического и карбонатного углерода поверхностных горизонтов донных отложений в районе Штокманского месторождения и на "поле покмарков" в Баренцевом море // Докл. РАН. 2012. Т. 446. № 1. С. 67—70.
- 12. Немировская И.А. Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М.: Научн. мир, 2013. 432 с.
- 13. *Немировская И.А.* Углеводороды в водах и донных осадках Баренцева моря в период изменчивости ледового покрова // Геохимия. 2020. Т. 65. № 7. С. 679—692.
- 14. *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.
- 15. Петрова В.И., Батова Г.И., Куршева А.В. и др. Углеводороды в донных осадках Штокмановской площади распределение, генезис, временные тренды // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2015. Т. 10. № 3. URL: http://www.ngtp.ru/rub/1/35\_2015.pdf.
- 16. Печорское море. Опыт системных исследований. М.: Издательская группа "Море", 2003. 486 с.
- 17. Столяров Б.В., Савинов И.М., Витенберг А.Г. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии: Учеб. Пособие для вузов. Л.: Химия, 1988. 336 с.
- Ступакова А.В. Структура и нефтегазоносность Баренцево-Карского шельфа и прилегающих территорий // Геология нефти и газа. 2011. № 6. С. 99–115.
- 19. 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.

- 20. *Тиссо Б., Вельте. Д.* Образование и распространение нефти: Пер. с англ. М.: Мир, 1981. 501 с.
- 21. Успенский В.А., Радченко О.А., Горская А.И. Шишкова А.П. Методы битуминологических исследований. Л.: Недра, 1975. 123 с.
- Яшин Д.С. Голоценовый седиментогенез арктических морей России // Геолого-геофизические характеристики литосферы Арктического региона. СПб.: ВНИИОкеангеология, 2000. Вып. 3. С. 57—67.
- 23. AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme) Ch. 4. Sources, Inputs and Concentrations of Petroleum Hydrocarbons, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and other Contaminants Related to Oil and Gas Activities in the Arctic. Oslo: AMAP. 2007. 87 p.
- 24. Ehrhardt J.D. Negative-ion mass spectra of methylated diuretics // Repid. Com. Mass. Spect. 1992. V. 6. № 5. P. 349–351.
- 25. England W.A., MacKenzie A.S., Mann D.M., Quigley T.M. The movement and entrapment of petroleum fluids in the subsurface // Journal of the Geological Society. 1987. V. 144. P. 327–347.
- 26. Fernandes M.B., Sicre M.A. The importance of terrestrial organic carbon inputs on Kara Sea shelves as revealed by n-alkanes, OC and  $\delta^{13}$ C values // Organic Geochemistry. 2000. V. 31. P. 363–374.
- 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. V. 193. Article 012009. P. 1–6.
- NAS (National Academy of Sciences) Oil in the Sea III: Inputs, Fates, and Effects. Washington, D.C.: NRC. 2003. 265 p.
- 29. *Nishumura 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.
- 30. 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.

## Features of Bitumoid Distribution in Bottom Sediments of the Barents Sea

Yu. S. Glyaznetsova<sup>a, #</sup>, I. A. Nemirovskaya<sup>b, ##</sup>

<sup>a</sup>Institute of Oil and Gas Problems, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Yakutsk, Russia <sup>b</sup>Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

<sup>#</sup>e-mail glyaz1408@mail.ru

##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 ( $\mu$ g/g dry weight): arch. Novaya Zemlya (174) > arch. Svalbard (131) > Western part (78) > Central part (69) > Franz Josef Land (52). In the composition of CBs, almost half were hydrocarbons (on average 46%, maximum — 85%). The distribution of CBs 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 flows from a sedimentary thickness of rocks. Therefore, composition markers of alkane and IR-Fourier spectra indicated both sedimentary (Murmansk bank, the Franz Josef Land shelf) and point oil (shelf of arch. Svalbard, Medvezhinsky trench) sources of hydrocarbons.

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