

ИЗУЧЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ОСАДКАХ НОРВЕЖСКОГО И БАРЕНЦЕВА МОРЕЙ В РЕЙСАХ НИС «АКАДЕМИК МСТИСЛАВ КЕЛДЫШ» (2016–2020 ГГ.)

Немировская И.А., Александрова А.Г., Храпцова А.В.

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

Представлены результаты многолетних исследований содержания и состава углеводородов (УВ) в четвертичных осадках Баренцева моря, полученных в рейсах НИС «Академик Мстислав Келдыш» (2016–2020 гг.). Показано, что распределение УВ зависит не только от условий осадконакопления и гранулометрического состава осадков, но и от изменчивости окислительно-восстановительных условий и эндогенных потоков из осадочной толщи.

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

Интерес к изучению углеводородов (УВ) в Арктических морях в значительной степени обусловлен нефтегазоносным потенциалом шельфа, существенно превышающим 100 млрд. т нефтяного эквивалента (н.э.) [Каминский и др., 2016]. При этом доминирующая часть извлекаемых ресурсов УВ приурочена к недрам Баренцева с Печорским и Карского морей. Прогноз зон нефте- и газонакопления в морских акваториях требует детального изучения органического вещества (ОВ), а также геологических условий формирования нефтяного потенциала донных отложений.

С целью выявления геохимических особенностей ОВ Баренцева моря были проведены исследования УВ в донных осадках в летний период 2016–2020 гг. в рейсах НИС «Академик Мстислав Келдыш». В разные годы исследованиями в Норвежском море была охвачена осадочная толща на гидротермальных полях, расположенных в пределах Ян-Майенского осевого вулканического поднятия в южной части хребта Мона (в том числе гидротермальное поле Локи Касл); выполнен отбор донных осадков в местах выходов холодных метановых сипов на континентальной окраине архипелага Шпицберген и в желобе Стурфиорд; обследованы Медвежинский желоб, шельф Н. Земли, кратеры в центральной части Баренцева моря и др. [Клювиткин и др., 2020].

Донные осадки отбирали с поверхности дночерпателем (ДЧ) «Океан-0.25», а ненарушенный верхний слой с дискретностью 0.5–1 см с помощью мультикорера (МК) KUM MiniMUC. В судовых условиях выделяли метиленхлоридом ультразвуковым методом суммарную экстрагируемую фракцию, а в лабораторных – методом колоночной хроматографии УВ: алифатические, и полициклические ароматические – ПАУ. Алифатические УВ определяли ИК-методом, алканы – газохроматографическим, суммарную концентрацию ПАУ – флуоресцентным, их состав – высокоэффективной жидкостной хроматографии, $C_{\text{орг}}$ – высокотемпературным сжиганием. Подробности аналитических процедур описаны [Немировская, 2020].

В поверхностных слоях осадков содержание УВ (в пересчете на сухую массу) изменялось в 2016 г. в интервале 3–44 мкг/г (в среднем 14 мкг/г, 0.15% от $C_{\text{орг}}$), а в 2017 г. – от 4 до 57 мкг/г (в среднем 12 мкг/г, 0.17% от $C_{\text{орг}}$). В 2016 г. максимум их концентраций приурочен к району Медвежинского желоба, а в 2017 г. – к северной оконечности арх. Н. Земли. Повышенное их содержание отмечалось и в углистых отложениях Шпицбергена (до 37 мкг/г).

В 2016 г. распределение УВ и $C_{\text{орг}}$ совпадало только в Медвежинском желобе ($r=0.81$, $n=10$) и в Русской гавани ($r=0.61$, $n=8$). В акватории Штокманского месторождения эта зависимость полностью отсутствовала: $r(C_{\text{орг}}-УВ)=0.02$ ($n=7$), а $r(УВ-$

Вл.)=0.45 (Вл. – влажность осадков), что может указывать на дополнительные источники ОВ, не связанные с минеральной матрицей [Петрова и др., 2015].

В 2017 г. наиболее высокие значения коэффициента корреляции между $C_{орг}$ и УВ наблюдались в западных ($r=0.67$, $n=11$) и северных районах Баренцева моря, у берегов Шпицбергена эта зависимость проявлялась в меньшей степени ($r=0.48$, $n=16$). Еще хуже связь между этими величинами в центральной части моря ($r=0.27$, $n=7$), что обусловлено меньшим влиянием седиментационных процессов на формирование $C_{орг}$ и УВ.

В 2019 г. содержание УВ изменялось в интервале 5–51 мкг/г. Причем как минимальные, так и максимальные концентрации установлены в районе разлома Ян-Майнен в Норвежском море, с повышенным содержанием в тонкодисперсных осадках.

В 2020 г. для различных районов Баренцева моря диапазон концентраций был еще больше: 3–186 мкг/г, с максимумом на ст. 6842 в Стурфиорде.

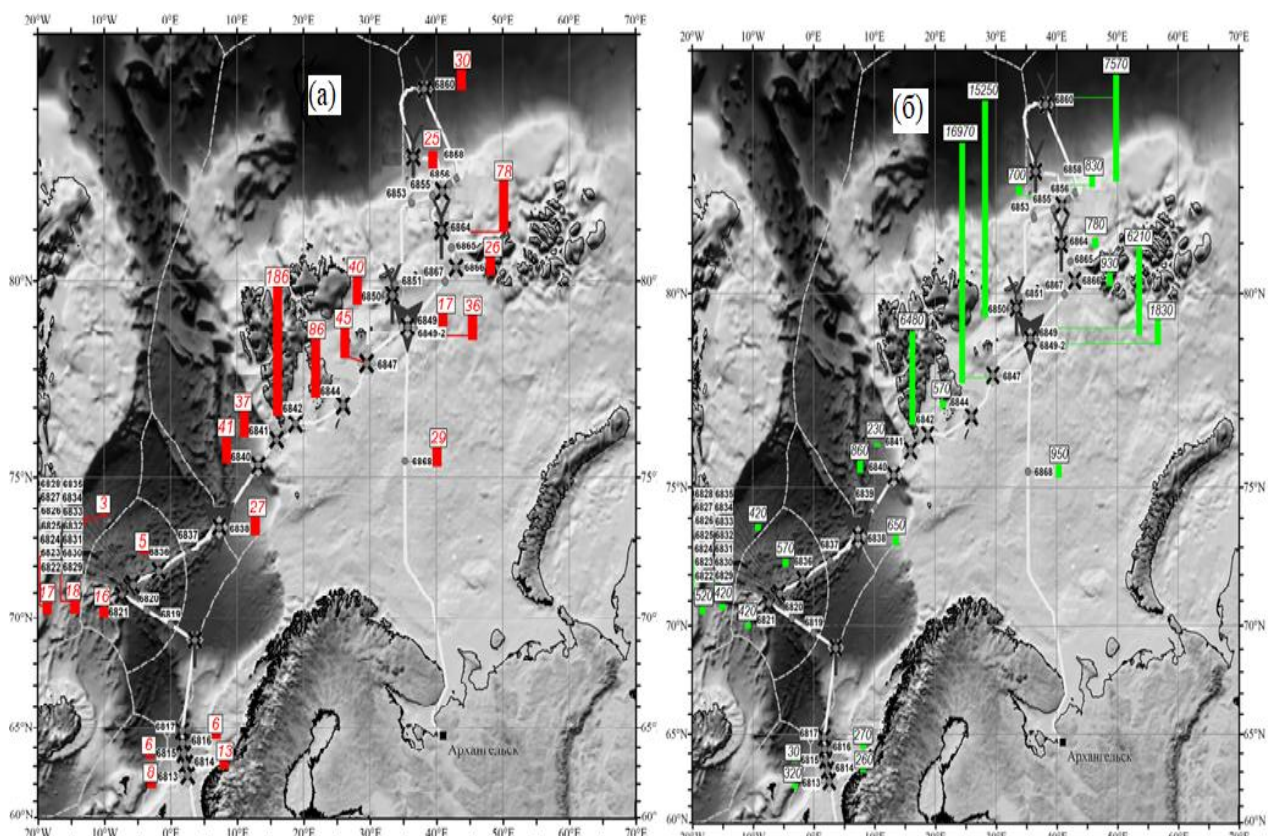


Рис. 1. Распределение в поверхностном слое донных осадков алифатических углеводородов (а) и ПАУ (б) в 2020 г., 80 рейс НИС «Академик Мстислав Келдыш».

В толще донных осадках концентрации $C_{орг}$ на отдельных станциях традиционно уменьшались при переходе от горизонта 0–5 см к 10–15 см в 1.1 (ст.5551) и в 1.7 раз (ст. 5524). Содержание УВ на отдельных станциях также уменьшалось с глубиной захоронения, даже в большей степени, чем $C_{орг}$. В частности, на ст. 5522 в Лафонтенской котловине при переходе от слоя 0–5 см к слою 5–10 см концентрации УВ уменьшались в 14 раз, а их доля в составе $C_{орг}$ – в 2 раза (рис. 2). Сильно восстановленная среда с активно протекающими процессами сульфат-редукции и микробиологической переработкой биомассы планктона, поступившей в осадки, приводит к уменьшению содержания УВ при переходе от поверхностного к подповерхностному слою. Диагенетические процессы осложнены еще и тем, что осадки в верхних горизонтах на этой станции одновозрастные и глубина слоя перемешивания, обусловленного биотурбацией, лежит в пределах 6–9 см.

На других станциях не наблюдалось уменьшения концентраций УВ с глубиной захоронения, и на отдельных горизонтах их содержание наоборот возрастало. В частности, на ст. 5555 в районе архипелага Шпицберген (глубина 200 м) от слоя 0–5 к слою 5–10 см концентрация УВ возросла в 53 раза, а в составе $C_{орг}$ – в 66 раз (от 0.03 до 2.0%, рис. 2). Максимальные величины УВ на этой станции в пересчете на сухой осадок (272 мкг/г) и в составе $C_{орг}$ (2.2%) были установлены на горизонте 15–20 см. Осадки этого района отличались высоким нефтегазогенерационным потенциалом.

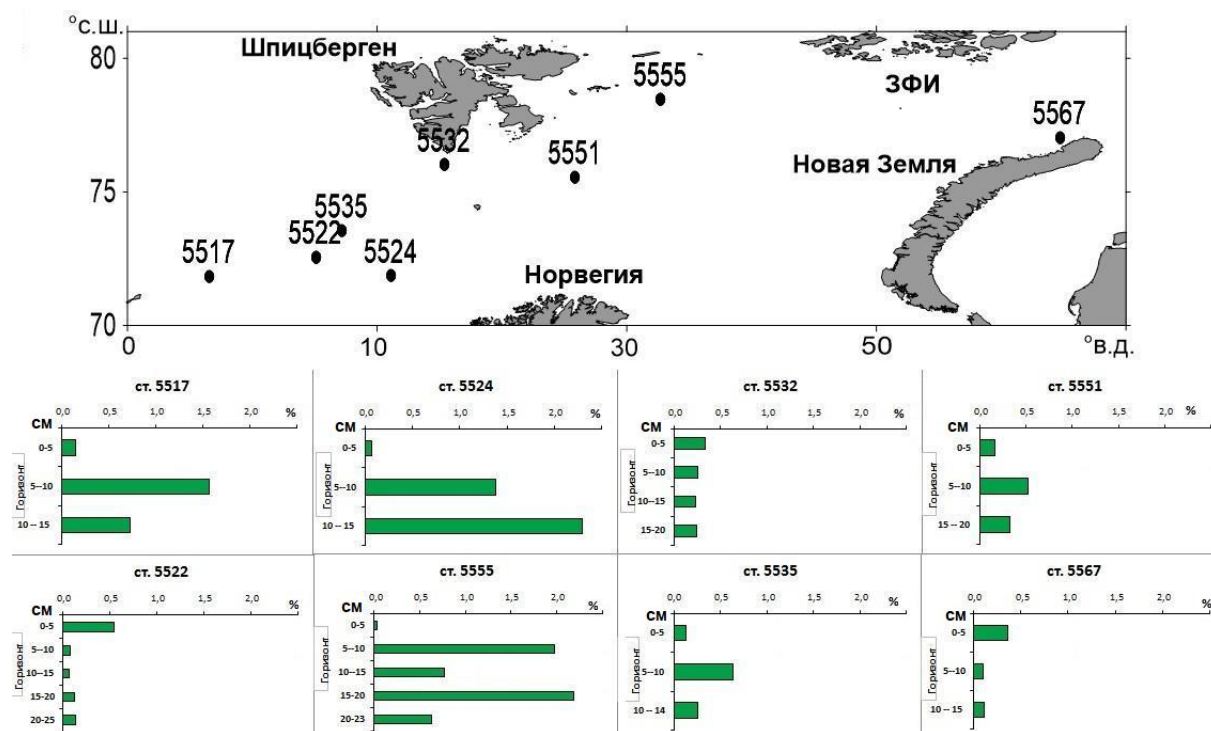


Рис. 2. Изменение содержания УВ в составе $C_{орг}$ (%) с глубиной захоронения на отдельных станциях (2017 г., 68 рейс НИС «Академик Мстислав Келдыш»).

Условия седиментации и процессы, происходящие в толще осадков, формируют различный состав алканов, так как соотношение основных маркеров менялось в зависимости местоположений станций. Значения СРІ (отношение нечетных к четным гомологам в высокомолекулярной области) изменялись в широком интервале: 1.98–5.4. Практически во всех пробах доминировали высокомолекулярные гомологи. Во многих пробах в составе алканов в низкомолекулярной области фиксировалось повышение концентраций $n-C_{17}$ – основного гомолога фитопланктона. Рост коэффициента изопреноидности (K_i) указывало на интенсивность микробальной трансформации УВ, что подтверждали низкие значения отношения n -алканов к нафтено-ароматическим соединениям, изменяющиеся в интервале 0.03–0.22. Последнее может указывать на значительную трансформацию УВ. В поверхностном слое осадков на шельфе арх. Шпицберген и в Медвежинском желобе в составе алканов в большей степени изменяется величина K_i , отношение низко - к высокомолекулярным гомологам и значения СРІ.

Необычное распределение УВ наблюдалось в осадочной толще в Стурфиорде (2020 г., НИС «Академик Мстислав Келдыш»), где не происходило плавного уменьшения содержания УВ в осадочной толще. На ст.6841 (местоположение станций приведено на рис. 1), содержание УВ в поверхностном слое составило всего 37 мкг/г, их максимальная концентрация (218 мкг/г) установлена при изменении редокс-потенциала на гор. 6–7 см ($E_h=-80$). На этой станции, согласно геофизическим данным, был установлен наиболее значительный поток из осадочной толще. При этом состав алканов по содержанию и распределению низкомолекулярных гомологов резко отличался от соседней станции 6840 (рис. 3). В толще осадков значения для основных маркеров практически не изменялись.

Наиболее значительный диапазон концентраций в поверхностном слое был установлен для ПАУ в 2020 г., с максимумом в углистых отложениях Шпицбергена (рис. 16).

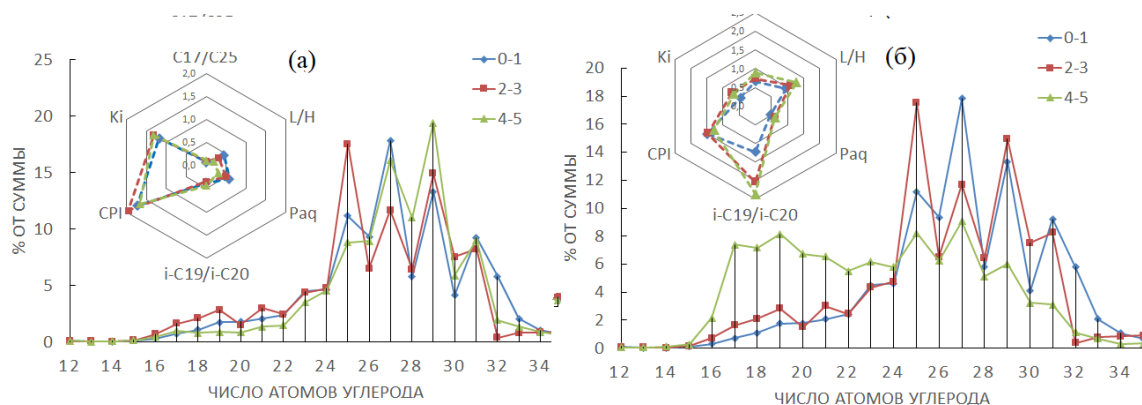


Рис. 3. Состав алканов осадков и распределение основных маркеров на станциях 6840 (а) и 6841 (б) в Стурфиорде, 2020 г. 80 рейс НИС «Академик Мстислав Келдыш».

На станциях в Стурфиорде в составе ПАУ доминировали 2-х, 3-кольчатые арены: нафталин, 2-метил-нафталин (27–43% от суммы) и фенантрен (рис. 4). Нафталины, наименее устойчивые соединения, которые должны разлагаться в процессе седиментации [Tolosa et al, 2004], поэтому довольно высокое их содержание может быть обусловлено образованием непосредственно в толще осадков. При этом на ст. 6841 повышенные концентрации нафталинов и фенантрена приурочены к поверхностному горизонту, а на ст.6847 – к нижнему 24–27 см.

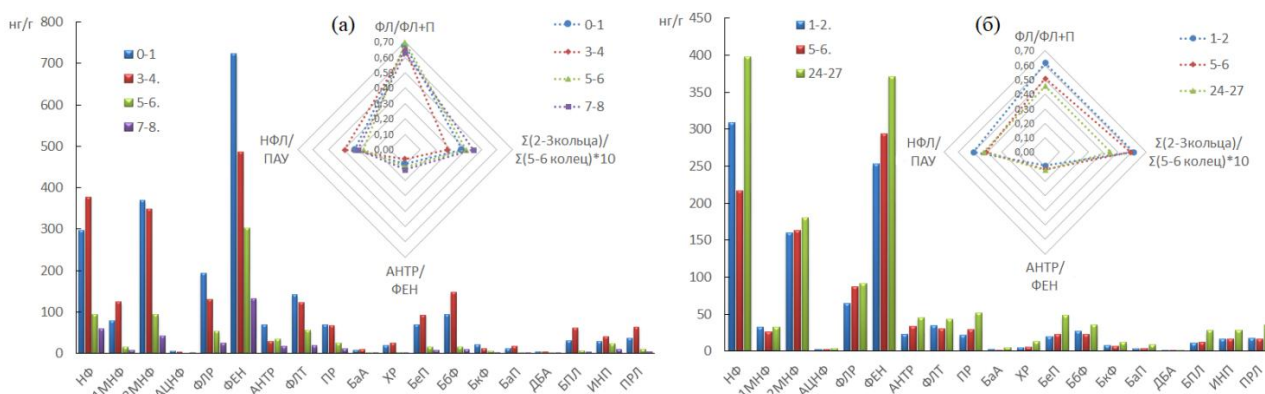


Рис. 4. Изменение состава ПАУ с глубиной захоронения на станциях 6841 и 6847.

Таким образом, геохимическая обстановка накопления и начальная стадия преобразования ОВ накладывает свой отпечаток на состав УВ. Аномалии в их составе с глубиной захоронения позволяют предположить в качестве источника – поступление из нижележащих горизонтов. Учитывая высокий нефтегазоносный потенциал Баренцева моря и особенности поверхности морского дна (воронки покмарков) делают данное предположение вполне обоснованным.

Флюидные потоки и их трансформация в поверхностном слое донных осадков рассматривались в качестве основного источника УВ при исследовании донных осадков в районе Штокманской площади [Немировская, 2020, Петрова и др., 2015]. Разгрузки эндогенных флюидных источников оказывают влияние на распределение и состав УВ в толще донных осадков и в придонных водах.

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 [England et al., 1987].

Низкие величины СРІ (рис. 3), свидетельствующие о биогенном образовании алканов, могут служить подтверждением этого предположения. Если принять газовый флюид за газ-носитель, а осадочные породы и содержащееся в них ОВ за сорбент и сорбат, легко представить, что извлекаться газовым потоком будут преимущественно низкомолекулярные вещества неразветвленного, компактного строения [АМАР, 2007]. Поэтому в составе ПАУ происходит увеличения нафталинов.

Экспедиции проведены в рамках госзадания Минобрнауки России (тема 0149-2019-0007), геохимические исследования и обобщение материалов при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-17-00234).

ЛИТЕРАТУРА

Каминский В.Д., Супруненко О.И., Смирнов А.Н., Медведева Т.Ю., Черных А.А., Александрова А.Г. Современное ресурсное состояние и перспективы освоения минерально-сырьевой базы шельфовой области российской Арктики // Разведка и охрана недр. 2016. №9, С.136–142.

Клювиткин А.А., Кравчишина М.Д., Немировская И.А. и др. Исследование седиментосистем европейской Арктики в 75-м рейсе научно-исследовательского судна «Академик Мстислав Келдыш» // Океанология. 2020. Т. 60. № 3. С. 485–487. doi:10.31857/S003015742003003X

Немировская И.А. Углеводороды в водах и донных осадках Баренцева моря в период изменчивости ледового покрова // Геохимия. 2020. Т. 65. № 7. С. 822–824. doi: 10.31857/S0016752520070079

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. 3, 2015. https://doi.org/10.17353/2070-5379/35_2015

АМАР (Arctic Monitoring and Assessment Programme) (2007). *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: АМАР, 87 p.

Ehrhardt J.D. Negative-ion mass spectra of methylated diuretics // *Repid. Com. Mass. Spect.* 1992. Vol. 6. № 5. P.349–351. <https://doi.org/10.1002/rcm.1290060508>

England W.A., MacKenzie A.S., Mann D.M. and Quigley T.M. The movement and entrapment of petroleum fluids in the subsurface // *J. Geol. Soc.* 1987. Vol.144. P. 327-347. <https://doi.org/10.1144/gsjgs.144.2.0327>

Tolosa I., Mora S., Sheikholeslami M.R. et al. Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments // *Mar. Pollut. Bull.* 2004. Vol. 48. P. 44–60. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(03\)00255-8](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(03)00255-8)

STUDY OF HYDROCARBONS IN QUATERNARY SEDIMENTS OF THE NORWEGIAN AND BARENTS SEA IN THE FLIGHTS OF THE R / V AKADEMIK MSTISLAV KELDYSH (2016–2020)

Nemirovskaya I.A., Alexandrova A.G., Khramtsova A.V.

Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences (IO RAS), Moscow

The results of long-term studies of the content and composition of hydrocarbons (HC) in the Quaternary sediments of the Barents Sea, obtained in the expeditions of the R/V Akademik Mstislav Keldysh (2016–2020), are presented. It is shown that the distribution of hydrocarbons depends not only on the conditions of sedimentation and the granulometric composition of sediments but also on the variability of redox conditions and endogenous flows from the sedimentary strata.

Keywords: *bottom sediments, hydrocarbons, organic matter, alkanes, polycyclic aromatic endogenous source*