

УДК 550.47:556.54

## УГЛЕВОДОРОДЫ В ГОЛОЦЕНОВЫХ ОСАДКАХ ЮГО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ КАРСКОГО МОРЯ

© 2024 г. И. А. Немировская\*, А. В. Храмцова,

член-корреспондент РАН С. К. Гулев

Поступило 02.07.2024 г.

После доработки 16.08.2024 г.

Принято к публикации 19.08.2024 г.

Приведены данные по содержанию и составу углеводородов: алифатических (АУВ) и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в голоценовых осадках (ненарушенные колонки 0–30 см), отобранных в юго-западном районе Карского моря (I-я часть 89 рейса НИС “Академик Мстислав Келдыш”, сентябрь 2022 г). Установлено, что распределение УВ, в отличие от  $S_{орг}$  не зависит от литотипа донных осадков, так как в газонасыщенной зоне наряду с метаном происходит образование высокомолекулярных углеводородов. Это приводит к увеличению доли АУВ ( $>1\%$ ) и ПАУ ( $>1 \times 10^{-3}\%$ ) в составе  $S_{орг}$ , а также к изменению их распределения и состава в осадочной толще. В нижних горизонтах колонок состав УВ становится более автохтонным из-за роста низкомолекулярных алканов и нафталинов. Изменение редокс-потенциала в осадочной толще также сказывается на концентрациях и составе углеводородов.

**Ключевые слова:** алифатические и полиароматические углеводороды, органический углерод, алканы, метановые сипы, донные осадки, Карское море

DOI: 10.31857/S2686739724120081

### ВВЕДЕНИЕ

Важная особенность Карского моря – наличие крупных залежей углеводородов (УВ) [1, 2]. Протяженные зоны выходов газовых струй из осадочных толщ – холодные метановые сипы [3, 4] могут захватывать и высокомолекулярные УВ [5]. Поэтому необходимость оценки концентраций и происхождения УВ, имеющих различные источники, установления причинно-следственных связей, обусловленных климатическими изменениями и антропогенной нагрузкой, не вызывает сомнений.

В морских нефтегазоносных провинциях арктического шельфа наблюдается активная дегазация недр – высота “газовых труб” может достигать нескольких километров [6]. Сокращение ледяного покрова, увеличение речного стока с водосборного бассейна вследствие современного потепления, а также освоение месторождений на арктическом шельфе увеличивают антропогенную нагрузку на северные шельфовые

морские акватории. При этом необходимо учитывать, что западноарктический шельф по углеводородным ресурсам в 5–7 раз превышает аналогичные показатели шельфа Восточной Арктики [1]. Цель настоящего исследования: установить особенности распределения (концентраций и состава) двух углеводородных классов: алифатических (АУВ) и полициклических ароматических (ПАУ) и их изменчивость в зависимости от условий седиментации и строения осадочной толщи в юго-западной части Карского моря (рис. 1).

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для отбора проб донных осадков использовали дночерпатель “Океан-50” и мультикорер (Mini Muc K/MT 410, KUM, Германия). Пробы сушили при 50°C, и из фракции осадка 0.25 мм экстрагировали УВ ультразвуковым методом метиленхлоридом. (использовали органические растворители только марки о.с.ч). Концентрацию АУВ определяли ИК-методом на спектрофотометре IRAffinity-1, Shimadzu, Япония; алканы – газохроматографическим методом на хроматографе Кристалл-Люкс 4000-М, РФ; концентрацию ПАУ – флуоресцентным методом [8]

Институт океанологии им. П.П. Ширинова Российской Академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: nemir44@mail.ru

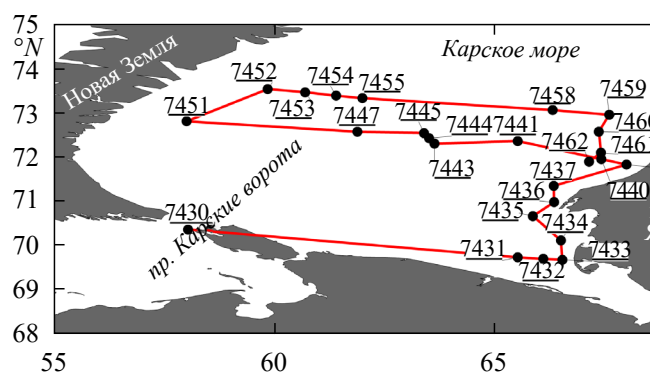


Рис. 1. Расположение разрезов и станций в первом этапе 89 рейса НИС “Академик Мстислав Келдыш” в сентябре 2022 г.

на приборе “Trilogy” 7200–000, Turner, США, а их состав – методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на приборе “Lab Alliance”, Shimadzu, Япония. В результате были идентифицированы приоритетные полиарены, рекомендованные ЕРА (Environmental Pollution Agency) при изучении загрязненности морских объектов [9]: НАФ – нафталин, 1-МеНАФ – 1-метилнафталин, 2-МеНАФ – 2-метилнафталин, ФЕН – фенантрен, АНТР антрацен, ФЛТ флуорантен, ПР – пирен, БаА – бенз(а)антрацен, ХР – хризен, БеП – бенз(е)пирен, БбФ – бенз(б)флуорантен, БкФ – бенз(к)флуорантен, БаП – бенз(а)пирен, ДБА – дибенз(а, h)антрацен, БПЛ – бенз(g, h, i)перилен, ИНП – индено[1,2,3-с, d]пирен и ПРЛ – перилен.

Органический углерод ( $C_{орг}$ ) определяли методом сухого сжигания на приборе ТОС–L, Shimadzu, Япония. Для пересчёта концентраций АУВ в осадках в концентрации  $C_{орг}$

использовали коэффициент 0.86 [10]. Подробности методических процедур описаны в [5].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Юго-западная часть Карского моря представляет крупную субмеридиональную депрессию со сложнопостроенным рельефом дна и бортов [11]. Исследования проводили по трем основным разрезам: Ямальному – вдоль западного побережья Ямала из Байдарацкой губы до Пухучанской впадины; Южному – через Пухучанскую впадину и Западно-Карскую ступень и Северному – от Новоземельской впадины до Ямало-Гыданской отмели (рис. 1).

Ямальский разрез приурочен к западному отмелому участку шельфа п-ва Ямал на глубинах 13–44 м (станции 7431–7439, 7461). Основным источником осадочного материала для этой области служит абразия берегов Ямала, южного и юго-западного обрамления. В зависимости от батиметрии дна поверхностные осадки представлены разнотерными песками с примесью алевритового материала [12]. По данным отбора проб мультикореров на этом разрезе (станции 7431, 7434, 7437, 7439) величина окисленного слоя в большинстве случаев не превышает 3 см. Наиболее низкие концентрации исследуемых органических соединений совпадали и установлены в поверхностном слое песчанистого осадка ст. 7434 при выходе из Байдарацкой губы: 11 мкг/г – для АУВ, 17 нг/г для ПАУ и 0.102%, для  $C_{орг}$  (рис. 2).

По мере приближения к Новоземельской впадине (Южный разрез), в районе Западно-Карской ступени в пелитовых илах

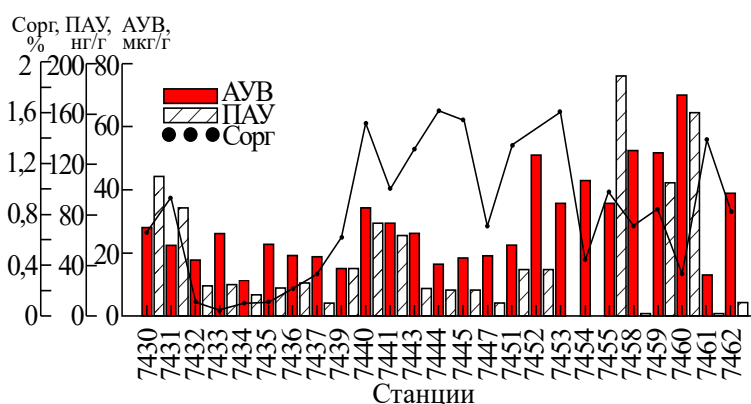


Рис. 2. Изменение в поверхностном слое донных осадков концентраций алифатических углеводородов, полициклических ароматических углеводородов и  $C_{орг}$

появляется алевритисто-песчаная и песчанистая примеси (станции 7447, 7449 и 7451). Величина окисленного слоя в колонках мультикорера, изменялась от 2 см в восточной части (станции 7462, 7440, 7441, 7443) до 5–9 см на станциях 7444 и 7445. В целом, это соответствует данным по увеличению мощности слоя аэробного диагенеза в пелагическом направлении для морей Северного Ледовитого океана [13]. Морфология осадков в этом районе предполагает их контуритовую природу, так как они образовались под воздействием придонных (контурных) течений, движущихся преимущественно вдоль континентального склона [14].

Распределение органического вещества зависело от литотипа осадков –  $r(C_{\text{орг}} \text{ Вл.}) = 0.80$ , ( $n = 24$ ,  $p = 0.05$ ). Известно, что пористость и влажность осадка может характеризовать его гранулометрический состав [15]. Однако между распределением концентраций АУВ и влажностью осадков –  $r = 0.16$ , АУВ и  $C_{\text{орг}}$  –  $r = -0.04$ , ПАУ и  $C_{\text{орг}}$  –  $r = 0.01$  связи отсутствовали. Обусловлено это тем, что в составе  $C_{\text{орг}}$  содержание УВ изменялось в широком диапазоне: для АУВ – 0.09–4.80% (в 53 раза), и средняя величина (0.69%) оказалась ниже стандартного отклонения (0.97). Повышенное содержание АУВ в составе  $C_{\text{орг}}$  приурочено к северной части Байдарацкой губы. Здесь на станциях 7431–7435 концентрации АУВ в составе  $C_{\text{орг}}$  изменялась в диапазоне 1.4–4.8%, что обычно наблюдается в осадках, загрязненных нефтью [5, 10]. Необходимо отметить, что в морских донных осадках в отсутствии антропогенных поступлений или флюидных потоков, доля АУВ не превышает 1% [5].

Близкое распределение концентраций в поверхностном слое осадков можно отметить и для ПАУ. Максимальное их доля в составе  $C_{\text{орг}}$  ( $5.4 \times 10^{-3}\%$ ) приурочена к ст. 7434, где песчанистый осадок был отобран в газонасыщенной зоне. В результате среднее содержание полиаренов в составе  $C_{\text{орг}}$  ( $1.1 \times 10^{-3}\%$ ), была ниже стандартного отклонения ( $1.4 \times 10^{-3}\%$ ), что свидетельствует о большой изменчивости их концентраций. В этом районе (станции 7433–7434) была зафиксирована потенциальная точка высачивания метана из донных осадков (69.67 с. ш., 66.36 в. д.), где его содержание достигало в приводном слое атмосферы 2.092 ppm,  $\delta^{13}\text{C} = -48,197$ , а в водной толще, как в придонном, так и поверхностном слое – 140 и 161 нМ/л соответственно [12].

Повышенные концентрации УВ в поверхностном слое донных осадков приурочены

также к Ямало-Гыданской отмели, где на станциях 7458–7460 величины АУВ в биотурбированных илистых осадках, содержащих значительное количество полихет и их трубок [12], достигало 50–70 мкг/г (фоновые концентрации в морских донных осадках АУВ – 50 мкг/г [7, 16], а ПАУ – 100–162 нг/г). При этом концентрации  $C_{\text{орг}}$  были довольно низкими (0.33–0.84%). Поэтому на ст. 7460 (предположительно в зоне разлома [17]) содержание УВ увеличивались в составе  $C_{\text{орг}}$  (АУВ – до 1.84%, ПАУ – до  $4.93 \times 10^{-3}\%$ ).

В составе алканов в поверхностном слое донных осадков юго-западной части Карского моря в низкомолекулярной области наблюдалось плавное распределение гомологов рис. 3 а), характерное для выветренных нефтяных алканов [10, 16, 18], а в высокомолекулярной – серия нечетных терригенных алканов  $\text{C}_{23}$ – $\text{C}_{33}$ . На ст. 7434 повышена доля низкомолекулярных гомологов, и отношение низко- к высокомолекулярным –  $\text{L}/\text{H} (\Sigma \text{C}_{10-24} / \Sigma \text{C}_{25-35})$  достигало максимальной величины 0.92 (при средней 0.48) для осадков этого района, так же, как отношение изопреноидов –  $i\text{-C}_{19}/i\text{-C}_{20}$  – 0.59 (при средней 0.28), то есть во всех пробах доминировал фитан. В окислительных условиях из фитала образуется преимущественно пристан (Pr), в восстановительных – фитан (Ph). Значение CPI (отношение нечетных к четным алканам в высокомолекулярной области) уменьшалось до 1.52 (при средней 3.04), а коэффициент изопреноидности –  $K_i = (\Sigma(\text{Pr} + \text{Ph}) / \Sigma(\text{n-C}_{17} + \text{C}_{18}))$  в большинстве проб был  $< 1$  (в среднем 0.55). Отсутствие маркеров гидробионтов в осадках, скорее всего, происходит из-за разложения морского ОВ в толще воды, что приводит к сравнительно меньшему поступлению в них автохтонного материала. Поэтому доминирование высокомолекулярных гомологов в осадках по сравнению с поверхностным микрослоем и поверхностными водами выражено в большей степени [18].

В составе ПАУ преобладал фенантрен, что типично для морских донных осадков [9, 16, 19], то есть маркеры в составе алканов и ПАУ указывали на слабую трансформацию УВ в осадках.

В наилке (верхнем тонком, легко взмучиваемом, с большой влажностью слою) по сравнению с верхним слоем осадка 0–1 см, содержание УВ было в 3–15 раз выше, и в среднем составило для АУВ – 286 мкг/г, а для ПАУ – 364 нг/г. Так же, как и в подстилающих осадках, в составе АУВ наилка доминировали соединения терригенного генезиса. Органо-геохимические индексы и распределение n-алканов схожи между

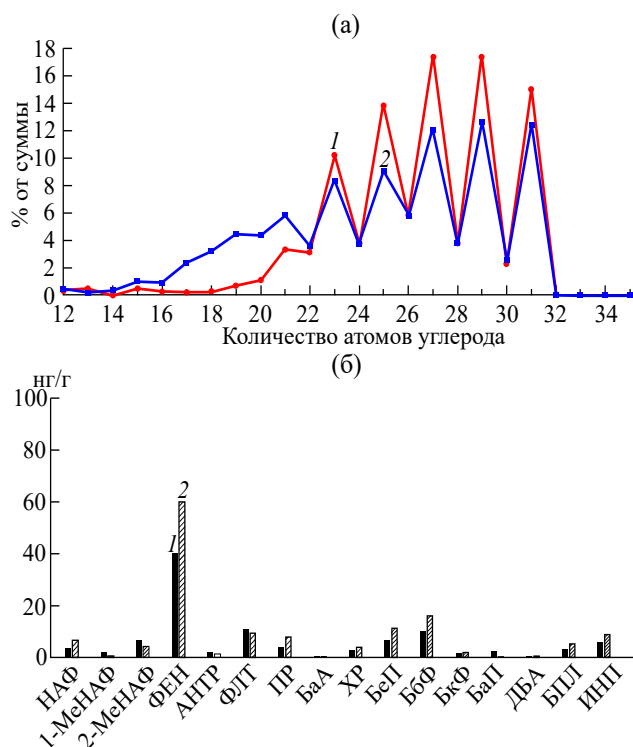


Рис. 3. Состав алканов (а) и ПАУ (б) в поверхностном слое донных осадков на станциях 7434 (1) и 7441 (2).

станциями. Это отражает единообразие процессов трансформации УВ при переходе от наилка к осадку.

Необходимо отметить, что по данным высокочастотного профилирования в центральной части Южного разреза (ст. 7444) также были обнаружены признаки газонасыщенности осадочных толщ – газовая “труба” [12, 20]. Днище долины здесь состоит из стратифицированных, хорошо акустически проницаемых осадков, составляющих тело дреффа [17]. По сейсмоакустическим данным был зафиксирован подъем газа в тонкослоистые осадки на рубеже плейстоцена и голоцена в результате разрушения толщ многолетнемерзлых пород в условиях постгляциальной трансгрессии [20]. При этом концентрация метана возрастала в осадках, отобранных трубкой большого диаметра на горизонте 541–545 см в  $10^4$  раз. Тем не менее, в поверхностном горизонте на ст. 7444 содержание АУВ было довольно низким, как в пересчете на сухой осадок (16 мкг/г), так и в составе  $C_{орг}$  (0.09%). С глубиной захоронения (рис. 4) содержание  $C_{орг}$  последовательно уменьшалось (с 2.06 до 1.46%), менее равномерно уменьшались концентрации АУВ.

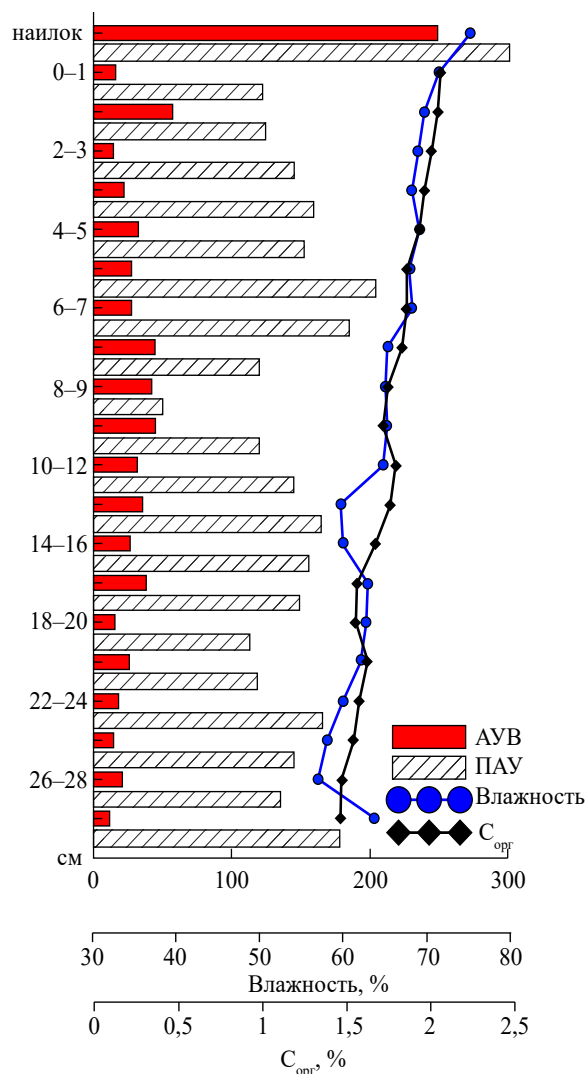
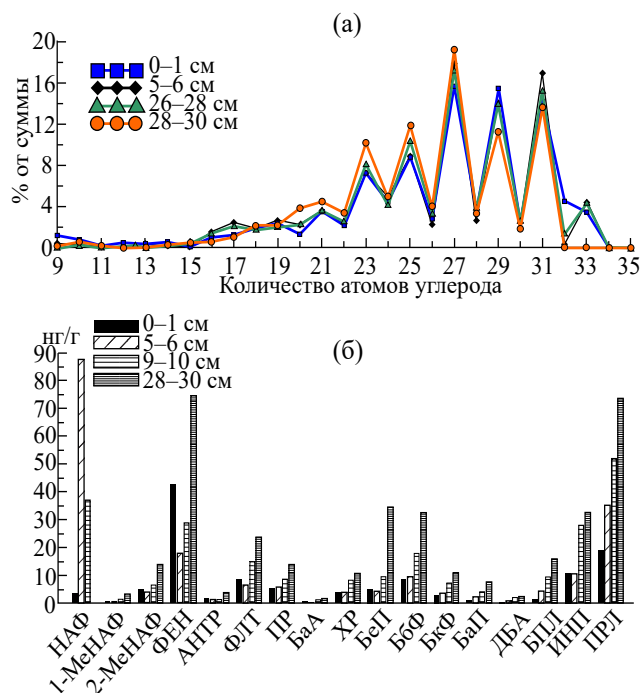


Рис. 4. Распределение на ст. 7444 в толще осадка: алифатических углеводородов, полициклических ароматических углеводородов, влажности и  $C_{орг}$ .

Однако в подповерхностном слое (1–2 см) содержание АУВ возросло до 58 мкг/г. В составе алканов по всей длине колонки доминировали нечетные высокомолекулярные гомологи (рис. 5 а). Отношение L/N изменялось от 0.39 до 0.52, с максимумом (0.62) в подповерхностном слое (1–2 см). Значения CPI колебались незначительно 2.82 (гор. 0–1 см) – 2.99 (гор. 28–30 см), однако максимальное их значение (3.77) установлено в смешанном слое осадка на гор. 7–8 см.

Совершенно необычным оказалось распределение ПАУ в колонке ст. 7444, концентрации которых в нижнем горизонте (28–30 см) были выше (177 нг/г), чем в поверхностном (122 нг/г), что может быть связано с их миграцией из





**Рис. 5.** Состав алканов (а) и полициклических ароматических углеводородов (б) в толще донных осадков на ст. 7444.

глубинных горизонтов [20]. Резкое изменение окислительно-восстановительного потенциала в переходном слое 5–7 см (от 69 до –155) не сказывалось на концентрациях АУВ, так как их величины оставались практически постоянными (около 28 мкг/г), так же, как состав алканов. В противоположность этому содержание ПАУ возрастало до 204 нг/г за счет образования нафталина непосредственно в осадочной толще. В составе ПАУ отношение флуорантен/флуорантен+пирен =  $FL/(FL+PR)$ , которое при значениях больше 0.5 характеризует нефтяные полиарены [16, 19], на ст. 7444 составило в среднем 0.62. Однако необходимо учитывать, что это соотношение в основном маркирует полиарены, поступающие с нефтяным загрязнением.

### ВЫВОДЫ

На распределение УВ в донных осадках юго-западного района Карского моря в большей степени оказывают влияние их преобразование в осадочной толще, а не процессы седиментации.

В акваториях высачивания метана (в частности ст. 7434) происходит изменение не только УВ на молекулярном уровне, но и их содержания

в составе органического вещества. Если распределение  $C_{org}$  зависит от литотипа осадков, то для УВ эти связи отсутствуют. При этом в газонасыщенных осадках повышается их содержание в составе  $C_{org}$ . Поэтому флюидные потоки рассматривались в качестве основного источника УВ при исследовании донных осадков этого района.

При миграции газа из глубоких горизонтов, в колонках, отобранных мультикорером (до 30 см) в распределении УВ в толще осадков наблюдались максимумы и минимумы, скорее всего, обусловленные изменением редокс потенциала. При этом доля 5–6-кольчатых полиаренов достигала в отдельных пробах 60% (ст. 7444, гор. 26–28 см).

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят М. Д. Кравчишину, А. А. Ключиткина, А. Н. Новигатского – группу руководства 89-го рейса НИС “Академик Мстислав Келдыш” за организацию и отбор проб донных осадков.

### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания Министерства науки и высшего образования РФ: тема № FMWE-2023-0002.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

У авторов данной работы отсутствует конфликт интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каминский В. Д., Черных А. А., Медведева Т. Ю. и др. Карское море – перспективный полигон для изучения и освоения углеводородных ресурсов // Neftegaz.ru. Деловой журнал. 2020. № 5. С. 82–89.
2. Конторович В. А., Конторович А. Э. Геологическое строение и перспективы нефтегазоносности шельфа Карского моря // ДАН. 2019. Т. 489. № 3. С. 272–276.
3. Portnov A., Smith A. J., Mienert J. et al. Offshore permafrost decay and massive seabed methane escape in water depths >20 m at the South Kara Sea shelf // Geophysical Research Letters. 2013. V. 40. P. 3962–3967
4. Serov P., Portnov A., Mienert J. et al. Methane release from pingo-like features across the South Kara Sea shelf, an area of thawing offshore permafrost // J. Geophys. Res. Earth Surf. 2015. V. 120. P. 1515–1529.

5. *Немировская И. А., Храпцова А. В.* Углеводороды в воде и в донных осадках Норвежско-Баренцевоморского бассейна // *Геохимия*. 2023. № 2. С. 173–186.
6. *Суслова А. А., Коротков С. Б., Карнаухов С. М. и др.* Нефтегазоносные бассейны шельфа России // *Neftegaz.ru. Деловой журнал*. 2020. № 1. С. 52–64.
7. Качество морских вод по гидрохимическим показателям. Ежегодник 2022 / Под ред. А.Н. Коршенко. Иваново: ПрессСто, 2024. 240 с.
8. Intergovernmental Oceanographic Commission. Manual for Monitoring Oil and Dissolved / Dispersed Petroleum Hydrocarbons in Marine Waters and on Beaches. Paris, France: UNESCO, 1984. 35 p.
9. Monitoring of hazardous substances in the White Sea and Pechora Sea: harmonization with OSPAR's Coordinated Environmental Monitoring Programme (CEMP). Tromsø: Akvaplan-niva, 2011. 71 p.
10. *Немировская И. А.* Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М.: Научн. мир, 2013. 432 с.
11. *Мусатов Е. Е.* Палеодолины Баренцево-Карского шельфа // *Геоморфология*. 1998. № 2. С. 90–95.
12. Отчёт 89-го рейса (1-го этапа) НИС “Академик Мстислав Келдыш” Т. I. 2022. М.: ИО РАН, 2022. 380 с.
13. *Левитан М. А., Лаврушин Ю. А., Штайн Р.* Очерки истории седиментации в Северном Ледовитом океане и морях Субарктики в течение последних 130 тыс. лет. М.: ГЕОС, 2007. 404 с.
14. *Rebesco M., Hernández-Molina F. J., Rooij D. V., Wählin A.* Contourites and associated sediments controlled by deep-water circulation processes: State-of-the-art and future considerations // *Mar. Geol.* 2014. V. 352. P. 111–154.
15. *Гавшин В. М., Ланухов С. В., Сапаев С. В.* Геохимия литогенеза в условиях сероводородного заражения (Черное море). Новосибирск: Наука, 1988. 194 с.
16. *Tolosa I., Mora S., Sheikholeslami M. R. et al.* Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments // *Mar. Poll. Bull.* 2004. V. 48. P. 44–60.
17. *Баранов Б. В., Амбросимов А. К., Мороз Е. А. и др.* Позднечетвертичные контуритовые дрифты на шельфе Карского моря // *Доклады РАН. Науки о Земле*. 2023. Т. 511. № 2. С. 102–108.
18. *Немировская И. А., Храпцова А. В.* Углеводороды в поверхностном микрослое и льдах Карского моря // *Доклады РАН. Науки о Земле*. 2023. Т. 508. № 1. С. 44–49.  
<http://doi.org/10.1134/S1028334X22601237>
19. *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 // *Org. Geochem.* 2015. № 89–90. P. 80–116.
20. *Севастьянов В. С., Федулова В. Ю., Душенко Н. В. и др.* Вертикальный профиль распределения газов в морских осадках вблизи полуострова Ямал. Материалы XXV Международной научной конференции (Школы) по морской геологии М., 2023. Т. 2. С. 22.

## HYDROCARBONS IN HOLOCENE SEDIMENTS OF THE SOUTHWESTERN PART OF THE KARA SEA

**I. A. Nemirovskaya<sup>#</sup>, A. V. Khramtsova, Corresponding Member of the RAS S. K. Gulev**

*P.P. Shirshov Institute of Oceanology Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

<sup>#</sup>*E-mail: nemir44@mail.ru*

Data are presented on the content and composition of hydrocarbons: aliphatic (AHCs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Holocene sediments (undisturbed cores 0–30 cm) collected in the southwestern region of the Kara Sea (I part of cruise 89 of the R/V Akademik Mstislav Keldysh”, September 2022). It has been established that the distribution of hydrocarbons, unlike  $C_{org}$ , does not depend on the lithotype of bottom sediments, since in the gas-saturated zone, along with methane, the formation of high molecular weight hydrocarbons occurs. This leads to an increase in the proportion of AHCs ( $>1\%$ ) and PAHs ( $>1 \times 10^{-3}\%$ ) in the composition of TOC, as well as a change in their distribution and composition in the sedimentary sequence. In the lower horizons of the columns, the composition of hydrocarbons becomes more autochthonous. Changes in redox-potential in sedimentary strata also affect the concentrations and composition of hydrocarbons.

**Keywords:** aliphatic and polyaromatic hydrocarbons, organic carbon, alkanes, bottom sediments, fluid flows, Kara Sea