

Геохимия битумоидов донных осадков в районе Среднего Байкала

Е. А. Костырева^{1}, В. А. Каширцев¹, О. Н. Павлова², И. С. Сотнич¹, А. В. Хабурев²*

¹ Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
г. Новосибирск,
Российская Федерация

² Лимнологический институт СО РАН, г. Иркутск, Российская Федерация
*e-mail: KostyrevaEA@ipgg.sbras.ru

Аннотация. Проведен сравнительный анализ состава органического вещества донных осадков озера Байкал, отобранных в районах мыса Горевой Утес и устья реки Большая Зеленовская комплексом геохимических методов (экстракция, колоночная хроматография, газожидкостная хроматография и хромато-масс-спектрометрия). Установлено, что органическое вещество пресноводных осадков озера Байкал в этих районах преимущественно континентального генотипа, однако отличается как исходной биотой, так и степенью зрелости и биodeградации. В отличие от осадков р. Большая Зеленовская, автохтонное органическое вещество которых низко преобразовано и не подвержено биodeградации, осадки м. Горевой утес обогащены более зрелым и аллохтонным ОВ, которое биodeградируется в разной степени в зависимости от глубины залегания.

Ключевые слова: озеро Байкал, битумоиды, углеводороды-биомаркеры, биodeградация, зрелость

Chloroform extracts of bottom sediments in the region Central Baikal

E. A. Kostyreva^{1}, V.A.Kashircev¹, O. N. Pavlova², I. S. Sotnich¹, A. V. Khabuev²*

¹ Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Novosibirsk,
Russian Federation

² Limnological Institute SB RAS, Irkutsk, Russian Federation
*e-mail: KostyrevaEA@ipgg.sbras.ru

Annotation. We analyzed the organic matter composition of bottom sediments from Lake Baikal, sampled in the areas near Cape Gorevoi Utes and the mouth of the Bolshaya Zelenovskaya River, using a set of geochemical methods (extraction, column chromatography, gas-liquid chromatography, and chromatography-mass spectrometry). We have established that the organic matter of Baikal's fresh-water sediments from these areas is predominantly of terrestrial, but differs both in the initial biota and in the degree of maturity and biodegradation. In contrast to the sediments of the Bolshaya Zelenovskaya River, whose autochthonous organic matter is immature and nondegraded, the sediments of Cape Gorevoy Utes are enriched in more mature and allochthonous organic matter, which is biodegraded to varying degrees depending on the depth of occurrence.

Keywords: Lake Baikal, chloroform extracts, bottom sediments, biomarker-hydrocarbons

Изучение нефтидов в районе пади Зеленовской (мыс Толстый) начато в прошлом веке, анализ результатов опубликован в работах Пуцилло В.Г., Миронова С.И., Шиманского В.К., Самсонова В.В. в 1958-1963 годах [1-3 и др.]. Основное

внимание в этих работах было уделено решению вопроса о генезисе байкальской нефти. В конце 80-х годов исследования были продолжены на новом уровне Конторовичем А.Э., Дроботом Д.И., Пресновой Р.Н. и установлено, что «источником байкальской нефти были терригенные пресноводные меловые или кайнозойские отложения Байкала» [4]. Нефтепроявление у мыса Горевой Утес (ГУ) было впервые обнаружено и опробовано летом 2005 года [5-7 и др.]. Изучение состава нефтепроявлений у мыса Горевой Утес (проба нефти 2, всплывающая в виде шариков с глубин 860-900 м) и устья рек Большая и Малая Зеленая (проба нефти 1, всплывающая в виде шариков с глубин 200-280 м) показало, что кроме стандартного набора биомаркеров (нормальных и ациклических алканов, алкилциклогексанов, тритерпанов C₁₉-C₃₅, стеранов) в насыщенной фракции нафтеноидов идентифицируются такие биометки, как сесквитерпаны, секогопаны, новые регулярные гопаны (Y, Z – гопаны), олеонан, β-каротан [5, 7]. Анализ распределения идентифицируемых биометок позволил авторам статей уточнить сделанное ранее предположение, что источник байкальской нефти – ОВ пресноводных водоемов не древнее мелового возраста и рассмотрев 3 фазы гипергенеза на примере исследованных нефтепроявлений ответить на вопрос о низком содержании нормальных и ациклических алканов в нафтидах [5, 7, 9, 10]. В работе О.Н. Павловой с соавторами проведена оценка состояния нефтепроявления у м. Горевой Утес за период 2005-2016 гг. и установлено, что «снижение суммарного содержания нормальных алканов и ПАУ в нефтяных сляках и донных осадках ... при сохранении структуры культивируемого микробного сообщества» может свидетельствовать о процессах биодegradации [8].

Задача настоящего исследования – провести сравнительный анализ состава органического вещества донных осадков мыса Горевой Утес и устья реки Большая Зеленая комплексом геохимических методов (экстракция, колоночная хроматография, газожидкостная хроматография и хромато-масс-спектрометрия) по методике, принятой в лаборатории геохимии нефти и газа ИНГГ СО РАН. Пробы донных осадков отобраны с помощью гравитационной трубы с борта научно-исследовательского судна «Г.Ю. Верещагин», в 2019 г. в районе ГУ, в 2020 г. – в районе БЗ. Органическое вещество изучено в 9 образцах: район Горевое Утеса – 3 образца (интервалы глубин: 0,3-0,6 м, 2,0-2,2, 2,5-3,0 м), Большой Зеленой – 6 (интервалы отбора 0-2,7 м).

Глинистые осадки района Горевой Утес в интервале 2,0-2,2 м более обогащены органическим веществом, чем в вышележащем (C_{орг} равен 6,1 % против 4,0 % и 4,2 % на породу соответственно; b_{хл} = 5,8 % против 1,8 и 3,8 % на породу соответственно). Групповой состав битумоидов (УВ ≥ 75,5 %, Me-NnУВ/Nn-ArУВ > 1,1, асфальтенов < 1,5 % на b_{хл}), ураганный битумоидный коэффициент (32-72 %) и повышенный индекс продуктивности (0,4-0,5) подтверждают нефтенасыщение осадков, при этом отмечается увеличение концентрации УВ и значения отношения Me-NnУВ/Nn-ArУВ (от 75,5 до 85-88 % на битумоид и 1,1 до 4-5 соответственно) с глубиной, что может быть связано с процессами биодegradации. В глинистых осадках, отобранных в районе Большая Зеленая (0-2,7 м) концентрация органического вещества значительно ниже (C_{орг}

в большинстве образцов 2 %, содержание $b_{\text{хл}} \leq 0,03$ % на породу). В составе битумоидов доминируют асфальтово-смолистые компоненты (до 94 %). Низкие значения битумоидного коэффициента (≤ 1 %) и индекса продуктивности ($\leq 0,09$) предполагают автохтонный характер битумоидов из района БЗ.

На масс-хроматограммах по общему ионному току (ТIC) насыщенных фракций изученных битумоидов (рис. 1А-В) видно разную степень их биodeградации: от ее отсутствия на Большой Зеленовской (П/н-С₁₇ ≤ 0,7, Ф/н-С₁₈ ≤ 0,4, рис. 1А) до начальной (П/н-С₁₇ до 17, Ф/н-С₁₈ до 11, рис. 1В) и слабой (доминирование пристана и фитана, а также гопанов и значительный «нафтенный горб», рис. 1Б) степени на Горевом Утесе.

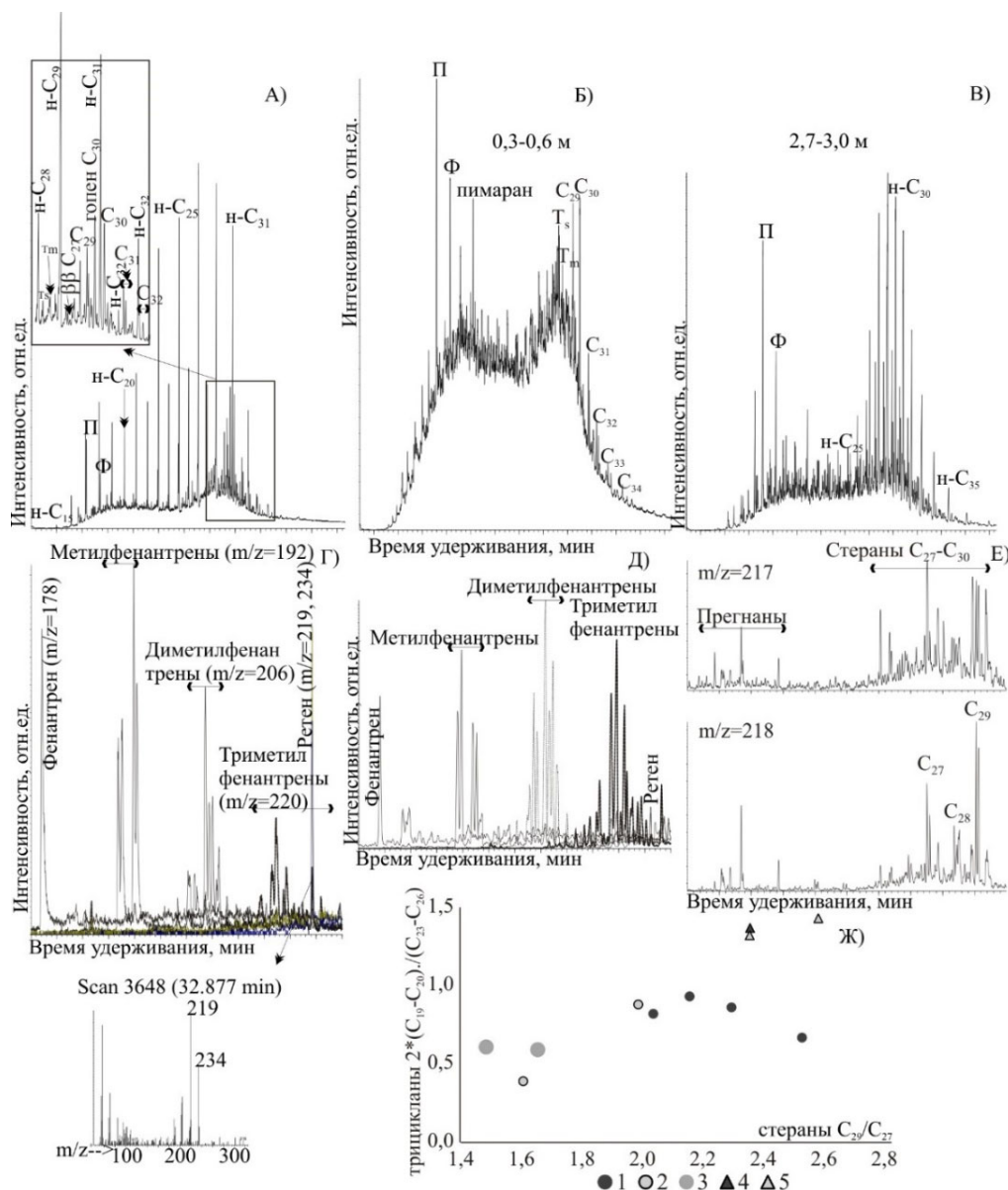


Рис. 1. Хроматограммы по общему ионному току нативных осадков озера Байкал (А-В), типовые хромото-масс-фрагментограммы фенантренов (Г-Д), стеранов (Е) и зависимость трицикланового индекса от стеранового (Ж)
 Интервалы отбора образцов, м: Большая Зеленовская (А, Г, Ж): 1) 0-1,1, 2) 0,3-2,7, 3) 0,5; Горевый Утес (Б, В, Е, Ж): 4) 0,3-0,6, 5) 2,5-3,0

Характер распределения нормальных алканов в битумоидах одномодальный с максимумом в высокомолекулярной области на нечетных УВ (рис. 1А, В). Значения отношения пристана к фитану изменяется от 0,6-1,5 в БЗ до 2-3 в ГУ. Анализ распределения в осадках стеранов и трицикланов показывает более значительный вклад континентальной составляющей в пресноводных осадках ГУ, при этом отмечается разнообразие исходного ОВ на что указывает разная концентрация ретена (рис. 1Г-Ж). Степень преобразованности ОВ в этих районах также различна, менее преобразовано ОВ БЗ, что видно по повышенным значениям СРІ (4-6 против 1,1-1,2), низким T_s/T_m (0,6-0,9 против 1,6-2,8), наличию биогопана С₂₇, гопена С₃₀, а также 1-метилалкенов (см. рис. 1А-В).

Сравнительный анализ состава ОВ пресноводных осадков озера Байкал показал, что более зрелое ОВ континентального генотипа ГУ, обогащенное аллохтонным ОВ ($\beta=32\div72\%$) биodeградировано в разной степени в зависимости от глубины залегания в отличие от автохтонного ($\beta<1,5\%$) низкопреобразованного, небиodeградированного, пресноводного ОВ БЗ (см. рис. 1).

Работа выполнена при финансовой поддержке Проектов № FWZZ-2022-0011 и № 0279-2021-0006 программы ФНИ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пуцилло В.Г. Нефти, битумы и битуминозные породы р-на оз. Байкал / В.Г. Пуцилло, С.И. Миронов // Нефти и битумы Сибири. – М.: Академия наук СССР, 1958. – С. 7-53.
2. Шиманский В.К. Байкальская нефть / В.К. Шиманский // Геохимический сборник. – Труды ВНИГРИ. – Вып. 155. – Л.: Гостоптехиздат, 1958. – С. 75-84.
3. Самсонов В.В. Происхождение байкальской нефти и проблемы нефтегазоносности Бурятии / В.В. Самсонов // Проблемы сибирской нефти. – Новосибирск: СО АН СССР, 1963. – С. 127-150.
4. Конторович А.Э. Геохимия нафтидов и проблема генезиса байкальской нефти / А.Э. Конторович, Д.И. Дробот, Р.Н. Преснова // Советская геология. – 1989. – № 1-2. – С. 21-29.
5. Каширцев В.А. Терпаны нефтепроявлений озера Байкал / В.А. Каширцев, А.Э. Конторович, В.И. Москвин, В.П. Данилова, В.Н. Меленевский // Нефтехимия. – 2006. – Т. 46. – № 4. – С. 1-9.
6. Хлыстов О.М., Нефть в озере мирового наследия / О.М. Хлыстов, А.Г. Горшков, А.В. Егоров, Т.И. Земская, Н.Г. Гранин, Г.В. Калмычков, С.С. Воробьева, О.Н. Павлова, М.А. Якуп, М.М. Макаров, В.И. Москвин, М.А. Грачев // Докл. АН. – 2007. – Т. 46. – № 414(5). – С. 656-659.
7. Конторович А.Э. Нефтегазоносность отложений оз. Байкал / А.Э. Конторович, В.А. Каширцев, В.И. Москвин, Л.М. Бурштейн, Т.И. Земская, Г.В. Калмычков, Е.А. Костырева, О.М. Хлыстов // Геология и геофизика. – 2007. – Т. 48. – № 12. – С. 1346–1356.
8. Павлова О.Н. Естественные нефтепроявления в Среднем Байкале (м. Горевой Утес): что изменилось с момента открытия до настоящего времени / О.Н. Павлова, О.Н. Изосимова, А.Г. Горшков, А.С. Новикова, С.В. Букин, В.Г. Иванов, О.М. Хлыстов, Т.И. Земская // Геология и геофизика. – 2020. – Т. 61. – № 9. – С. 1231-1240.
9. Петров А.А. Углеводороды нефти – М.: Недра, 1984. – 680 с.
10. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The biomarker guide – New York: Cambridge University Press, 2005. – V.2 – 1155 p.

© Е. А. Костырева, В. А. Каширцев, О. Н. Павлова, И. С. Сотнич, А. В. Хабуев, 2022