

УДК 552.578.556.1

## ГЕНЕЗИС УГЛЕВОДОРОДОВ В ДОННЫХ ОСАДКАХ САХАЛИНСКОГО ШЕЛЬФА

© 2003 г. И. А. Немировская, Г. В. Мойсейченко, Ю. Г. Блинов

Представлено академиком А.П. Лисицыным 24.06.2003 г.

Поступило 24.06.2003 г.

Изучению углеводородов (УВ) в донных осадках Сахалинского шельфа уделяется много внимания [2, 3, 6], так как в этом районе уже происходят активные работы по разведке и освоению нефтегазовых ресурсов (проекты Сахалин-1 и Сахалин-2, рис. 1). Донные осадки суммируют многолетние тенденции биогеохимических процессов и, в отличие от воды, характеризующей сезонные, а нередко и случайные для данной акватории явления, более полно отражают истинное экологическое состояние моря.

Наши исследования, проведенные в этом районе в 1993 и 1994 гг. (до эксплуатации нефтегазовых месторождений) [2, 3], показали, что изученные осадки характеризуются довольно низкими концентрациями ОВ и УВ (табл. 1). Скорее всего, это связано с коротким вегетационным периодом диатомовых водорослей и, соответственно, низкими среднегодовыми величинами биомассы, а также биогенным быстро разлагающимся материалом взвеси, в ОВ которой доминируют белки и углеводы [11]. Однако доля алифатических углеводородов (АУВ) в составе ОВ (в среднем 0.15–2.37%) зачастую превышала таковую в донных осадках продуктивных районов. В частности, в районе Бенгельского апвеллинга доля АУВ достигала 0.34% [4]. По составу алканов донные осадки Сахалинского шельфа разделялись на несколько групп с различным сочетанием аллохтонных (терригенные + детриты и водоросли), автохтонных (в основном трансформированных микробных) и предположительно петрогенных (естественное высачивание нефти сквозь осадочную толщу) компонентов [3].

В 1998 г. (до и после установки платформы “Моликпак” и во время бурения разведочной скважины АW16А) не было установлено увеличения содержания АУВ в донных осадках [6]. Концентрация АУВ на четырех станциях, расположенных на 125 м от платформы, колебалась в ин-

тервале 1.2–3.5 мкг/г. Однако в месте бурения скважины их содержание повысилось до 10.8 мкг/г, при этом концентрация алканов составила всего 0.21 мкг/г.

Летом 2002 г. исследование донных осадков северо-восточного шельфа о. Сахалин было проведено на участке от северо-восточной оконечности о. Сахалин до залива Терпения. Методика анализа УВ совпадала с использованной в 1993 и 1994 гг. [2, 3]. УВ экстрагировали из влажных проб с помощью хлороформа; для удаления поровой, пленочной и сорбированной влаги к пробам перед экстракцией добавляли безводный сернокислый натрий. Отдельные углеводородные фракции выделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле. Содержание и состав алканов определяли газохроматографическим методом, а полициклические

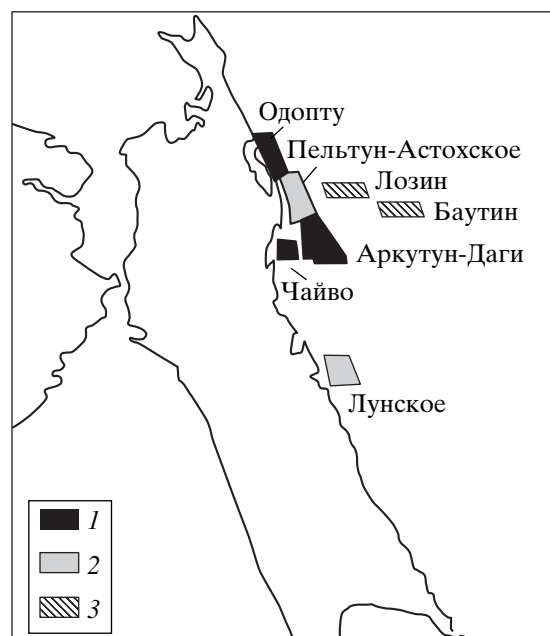


Рис. 1. Схема расположения месторождений на шельфе о. Сахалин. 1 – Сахалин-1; 2 – Сахалин-2; 3 – месторождения.

Институт океанологии им. П.П. Ширшова  
Российской Академии наук, Москва

Тихоокеанский институт рыбного хозяйства  
(ТИНРО), Владивосток

**Таблица 1.** Содержание и состав углеводородов в поверхностном слое донных осадков в северной части шельфа о. Сахалин

Район работ	C <sub>орг</sub>				АУВ					ПАУ				
	n	x	интервал	σ	n	концентрация, мкг/г			% от C <sub>орг</sub>	n	концентрация, нг/г			% от C <sub>орг</sub> · 10 <sup>-4</sup>
						x	интервал	σ			x	интервал	σ	
1993 г о д														
Сахалинский залив, пески	9	0.14	0.07–0.29	0.06	9	3.8	1.2–7.6	2.4	0.27	6	2.1	0.9–4.1	1.2	1.5
Восточный шельф														
Илистые	2	1.3	1.15–1.40	–	2	19.6	15.4–23.7	–	0.15	2	4.1	3.9–4.3	–	0.3
Песчанистые	10	0.18	0.06–0.27	0.09	10	11.1	6.2–16.5	3.6	0.62	9	2.2	0.9–3.5	1.1	1.2
1994 г о д														
Сахалинский залив	28	0.25	0.09–1.56	0.37	25	7.5	3.5–20.5	3.8	0.3	25	2.1	0.5–10.3	2.2	0.9
Лозин	25	0.06	0.03–0.12	0.02	25	3.0	1.0–7.6	1.5	0.5	25	1.8	1.5–3.9	0.6	3.2
Баутин	23	0.10	0.06–0.14	0.03	24	3.4	2.0–6.2	1.1	0.3	24	2.1	1.6–3.1	0.6	2.1
Аркутур-Даги	25	0.03	0.00–0.09	0.03	25	4.5	2.3–9.9	1.9	1.6	25	1.3	0.4–3.6	0.9	0.9
2002 г. (север-восточный шельф)														
Все пробы	51	0.39	0.03–1.85	0.36	52	19.5	3.4–89.9	19.2	1.41	22	15.8	3.1–58.7	13.1	3.1
Илистые	10	1.07	0.59–1.89	0.47	10	29.5	11.9–89.9	20.6	0.75	3	34.7	15.9–58.7	31.3	3.2
Песчанистые	41	0.12	0.03–0.32	0.10	42	16.4	3.4–54.4	14.8	1.37	19	13.1	3.1–33.4	9.1	10.9
Район месторождений	22	0.19	0.04–1.85	0.38	22	23.6	4.6–89.9	22.2	2.37	11	19.3	5.9–58.7	16.4	10.1

Примечание. n – число проанализированных проб; x – средняя концентрация; σ – среднеквадратичное отклонение.

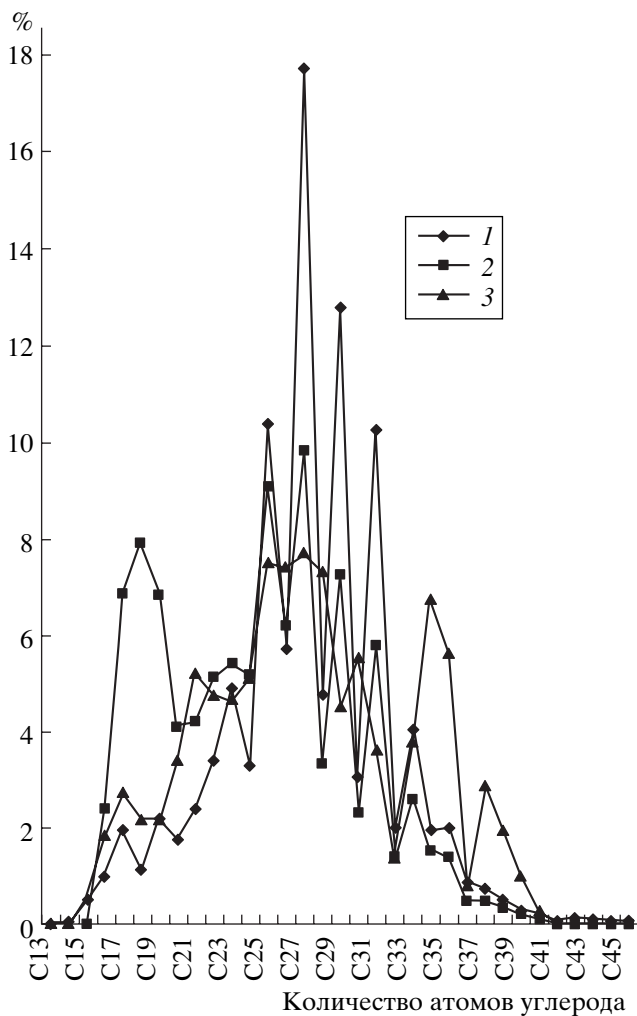
ароматические углеводороды (ПАУ) – методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Анализ проб показал, что среднее содержание изучаемых органических соединений изменилось по сравнению с предыдущими исследованиями (табл. 1). Изменчивость концентраций может быть обусловлена несколькими причинами.

Были проанализированы осадки различных гранулометрических типов, а этот фактор является основным, контролирующим распределение органических соединений [4]. Увеличение дисперсности осадков способствует концентрированию в них органических веществ, что неоднократно отмечалось для многих водоемов. Наряду с избирательной сорбцией компонентов ОВ глинистыми минералами это связано с элиминацией лабильных компонентов до достижения ими дна и накоплением наиболее устойчивых УВ, осевших и захоронившихся в донных осадках. Поэтому среднее содержание C<sub>орг</sub>, АУВ и ПАУ в пелитовых осадках (2002 г.) было соответственно в 8,9, 1,8 и 2,6 раз выше, чем в грубодисперсных. Алевритовые осадки с примесью мелкозернистых песков (преимущественный состав осадков, отобранных в 2002 г.) обладают большей сорбционной емкостью по сравнению с песками, что в свою очередь повышает содержание C<sub>орг</sub> и УВ. Увели-

чение доли мелких фракций донных отложений может быть связано с выемкой грунта в месте установки платформы и засыпки основания мелким песком [6]. В неактивных в сорбционном отношении отложениях (гравий, песок) в большинстве случаев, так же как в осадках, исследованных ранее [4], концентрация АУВ не превышала 3–4 мкг/г, а ПАУ – 3–12 нг/г. Вместе с тем ОВ песчанистых осадков обогащено УВ по сравнению с илистыми.

Однако, кроме гранулометрического фактора, на распределение изучаемых органических соединений влияют и другие процессы, так как их концентрации отличаются большой вариабельностью (значения σ сопоставимы со средними величинами, табл. 1). Для детализации групп АУВ в донных осадках был проведен корреляционный анализ их концентраций с гранулометрическим составом осадков, с C<sub>орг</sub>, и с маркерами их состава. Существование тесной связи между распределением C<sub>орг</sub> и гранулометрическим составом осадков (M<sub>d</sub>) подтверждается высоким значением коэффициента корреляции – r(C<sub>орг</sub> – M<sub>d</sub>) = 0.93. Между распределением C<sub>орг</sub> и АУВ (r = 0.47) и C<sub>орг</sub> и ПАУ (r = 0.66) связи слабее. Наличие общих черт в латеральном распределении C<sub>орг</sub> и УВ вызвано как процессами дифференциации, так и тяготением максимальных концентраций к тонкой фракции. В некоторых случаях станции нахо-



**Рис. 2.** Распределение алканов в поверхностном слое донных осадков шельфа о. Сахалин. 1 — трансформированные аллохтонные; 2 — смешанные автохтонно-аллохтонные; 3 — трансформированные нефтяные.

дильсь на небольшом расстоянии одна от другой, и среда современного осадконакопления практически не менялась. В частности, в районе месторождений при практически равном содержании  $C_{орг}$  (0.08–0.12%) концентрации АУВ изменялись от 4.6 до 61.3 мкг/г, а в составе ОВ — от 0.57 до 15.4% (средняя доля АУВ 2.37%, табл. 1). Последнее может указывать на поступление УВ в донные осадки, генетически не связанные с биологическими источниками (в частности, с нефтяным загрязнением). Поэтому флуктуации концентраций АУВ не могут быть обусловлены только литологическими изменениями донных отложений, а определяются различиями в массе или составе поступающего на дно ОВ и процессами на границе вода–дно. Увеличение антропогенных соединений обычно приводит к изменению интенсивности сорбционных процессов и объемов накопления УВ на дне [4, 8].

Содержание алканов в донных осадках (0.20–1.72 мкг/г) практически не изменилось по сравнению с 1994 г. (0.02–1.11 мкг/г). В составе АУВ их доля колебалась от 0.01 до 11%, и также, как ранее, зависимость между распределением их концентраций отсутствует ( $r_{АУВ-алканы} = 0.17$ ). Конфигурация спектров алканов и молекулярные маркеры указывают на преимущественно аллохтонный (терригенный) генезис АУВ. Во всех пробах преобладали высокомолекулярные нечетные соединения: отношение низкомолекулярных к высокомолекулярным гомологам (L/H) изменялось в интервале 0.14–0.62, максимальная доля гомологов ( $C_{23}-C_{40}$ ) — 88%. Значения CPI в высокомолекулярной области колебались в интервале 1.07–4.74, а отношение между *изо*- и *n*-алканами от 0.87 до 1.59. Содержание пристана лишь в отдельных случаях превышало содержание фитана, что нетипично для биогенных АУВ.

По составу алканов (рис. 2) изученные осадки можно разделить на три группы. Превалируют ОВ с аллохтонным составом алканов: CPI > 2,  $\sum(C_{15}-C_{22})/(C_{23}-C_{40}) = 0.14-0.32$ ; горб незначителен. Максимум в области  $C_{25}-C_{29}$  типичен как для прибрежных макрофитов и травянистых растений, так и для восков высших растений. Для смешанного аллохтонно-автохтонного состава алканов характерно бимодальное распределение гомологов: максимум в низкомолекулярной области ( $C_{17}-C_{19}$ ) характеризует планктоногенное ОВ, в высокомолекулярной области преобладают нечетные терригенные алканы (CPI > 2). К наименее распространенному типу относятся осадки с трансформированным нефтяным составом УВ: низкие величины CPI (1.02–1.07) и горб в высокомолекулярной области. Зафиксированный состав алканов является типичным для рассеянных нефтяных антропогенных УВ, прошедших трансформационные процессы [4], а низкотемпературная часть хроматограмм иллюстрирует роль испарения и биodeградации нефтяных алканов в процессе седиментации. Петрогенные нефтяные алканы отличаются от антропогенных практически полным отсутствием гомологов до *n*- $C_{23}$  и нафтеноароматического горба [3].

Содержание ПАУ в осадках (3.1–58.7 нг/г, табл. 1) показало значительную вариабельность для различных районов Сахалинского шельфа. В их составе превалируют флуорантен и фенантрен. Флуорантен из-за стабильности обычно относится к наиболее распространенным полиаренам как в осадках в импактных акваториях, так и в фоновых [4, 5, 13]. Фенантрен генерируется в донных осадках из погребенной биомассы и составляет геохимический фон полиаренов [5, 12]. Содержание бенз(а)пирена (0.3–2.4 нг/г) значительно ниже величины ПДК (20 нг/г), его доля в составе ПАУ при максимальной концентрации

достигала 23–26%. Эти данные в общих чертах совпадают с полученными в 1994 г. Исключение представляют две станции в районе месторождений, где в составе ПАУ доминирует нафталин, что также подтверждает загрязнение этих осадков нефтяными УВ. Нефтяные полиарены в фоновых концентрациях отличаются повышенным содержанием нафталина и его алкилированных гомологов [5, 10].

Таким образом, увеличение концентраций АУВ и ПАУ в 2002 г. по сравнению с 1994 г. в осадках Сахалинского шельфа, скорее всего, связано с разным литологическим типом проанализированных осадков, так как синхронно с УВ (в среднем в 5.4 раза) произошло изменение содержания  $C_{орг}$  (в среднем в 6.5 раз). Биогенные источники в основном формируют уровень АУВ в 50 мкг/г в илистых осадках и 3–7 мкг/г в грубодисперсных [4, 8]. Полученные нами концентрации не превышали эти фоновые значения. В составе УВ преобладают аллохтонные природные компоненты, которые обладают наибольшей стабильностью в составе АУВ [4]. В то же время наличие трансформированных антропогенных нефтяных алканов, не обнаруженных ранее, может свидетельствовать о возрастающем загрязнении, связанном с интенсификацией хозяйственной деятельности в этом районе.

Однако сравнение аномального состава УВ в донных осадках с хроматограммами выветренной сахалинской нефти указывал на их принципиальное несоответствие. В натуральных экспериментах даже через 30 суток после разлива нефти на морской поверхности в низкомолекулярной области доминировали алканы  $n-C_{17}-C_{18}$  [1], а согласно нашим данным в спектрах сумма низкомолекулярных гомологов  $C_{14}-C_{22}$  не превысила 30%. Обусловлено это, скорее всего, тем, что в донных осадках нефтяные УВ фиксируются в том случае, когда скорость осаждения превышает скорость трансформации [4]. Первыми при микробной трансформации нефтяных УВ исчезают алканы, затем *изо*-алканы, при этом увеличивается роль нафтеноароматического горба [7]. Вероятно, по этой причине в районе месторождений содержание алканов было ниже, чем в других осадках, не только в пересчете на сухую массу (0.30–0.98 мкг/г), но и в составе АУВ (2.46–5.57%). Кроме того, ранее было отмечено, что нефтяные УВ способствуют интенсификации биохимических процессов [9]. Возможно, с этим связано повышение доли автохтонных АУВ в осадках, где фиксируется нефтяной состав алканов (рис. 2). Следовательно, состав УВ донных осадков отражает не столько природу исходного ОВ, а результат дифференциации УВ в седиментогенезе, т.е. процессы сорбции и био-

трансформации. По этой же причине состав алканов донных осадков не соответствует составу разлитой нефти.

В заключение необходимо отметить, что при интерпретации данных об уровнях нефтяного загрязнения в донных осадках необходимо указывать их литологический тип и учитывать существование природного геохимического фона УВ. При этом определять не только концентрацию УВ, но и их состав. Последнее обстоятельство имеет принципиальное значение при оценке результатов экологического мониторинга в районах основания морских нефтегазовых месторождений, где могут присутствовать нефтяные УВ как естественного, так и антропогенного происхождения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 02–05–65080; 03–05–64505; НШ-1940.2003.5).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зеленина Л.Г., Абрамова О.В., Мансуров М.Н., Мишуков В.Ф. В сб.: Океанографические аспекты охраны морей и океанов от химических загрязнений. М.: Гидрометеиздат, 1990. С. 158–161.
2. Немировская И.А. // Геохимия. 1995. №7. С. 1009–1020.
3. Немировская И.А. // Геохимия. 1998. № 4. С. 398–403
4. Немировская И.А. Углеводороды в океане (снеглед–вода–донные осадки) Автореф. дис. ... д-ра. геол.-минерал. наук. М.: ИОРАН, 2000. 40 с.
5. Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 224 с.
6. Ткалин А.В., Ройл Д.Дж., Сергушева О.О. В кн.: Гидрометеорологические и экологические условия дальневосточных морей: оценка воздействия на морскую среду. Владивосток: Дальнаука, 1999. С. 145–160.
7. Blumer M., Ehrhanrd M., Jones I.H. // Deep-Sea Res. 1973. V. 20. № 3. P. 239–251.
8. Bouloibassi J., Saliot A. // Oceanolog. acta. 1993. V. 16. № 2. P. 145–161.
9. Corner E.D. // Adv. Mar. Biol. 1978. V. 15. P. 289–380.
10. Page D.S., Boehm P.D., Douglas G.S. et al. // Mar. Pollut. Bull. 1999. V. 38. № 4. P. 247–260.
11. Romankevich E.A. Geochemistry of Organic Matter in the Ocean. В.; Heideberg; N.Y.; Tokyo: Springer, 1984. 334 p.
12. Venkatesan M.J., Kaplan I.R. // Mar. Chem. 1987. V. 21. P. 347–375.
13. Yunker M.B., Snowdon L.R., Macdonald R.W. et al. // Environ. Sci. and Techol. 1996. V. 30. № 4. P. 1310–1324.