

УДК 550.47:556.54

УГЛЕВОДОРОДЫ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ДОННЫХ ОСАДКОВ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

© 2018 г. И. А. Немировская¹, Е. В. Островская²¹Институт океанологии им. П.П. Шишова РАН, Москва, Россия²Каспийский морской научно-исследовательский центр, Астрахань, Россия
e-mail: nemir@ocean.ru; eostrovskaya@mail.ru

Поступила в редакцию 20.01.2016 г., после доработки 29.05.2016 г.

Представлены результаты исследования содержания и состава алифатических и полициклических ароматических углеводородов в поверхностном слое донных осадков северо-западной части Каспия (2014 г.) в сравнении с их изучением в осадках Среднего и Южного Каспия (2012–2013 гг.). В качестве основного источника углеводородов в осадках исследованного участка Северного Каспия рассматривается их высачивание из осадочной толщи, что приводит к аномально высоким концентрациям алифатических углеводородов в пересчете на сухой вес (до 468 мкг/г) и в составе $C_{\text{орг}}$ (до 35.2%). Это подтверждает также отсутствие зависимости между распределением углеводородов и $C_{\text{орг}}$, а также трансформированный нефтяной состав высокомолекулярных алканов. Распределение маркеров в составе полициклических ароматических углеводородов указывает на их смешанный генезис — нефтяной и пирогенный с преобладанием последнего.

В отличие от северной мелководной части Каспийского моря, на содержание и состав углеводородов в глубоководных осадках оказывают влияние фациальные условия осадконакопления и обмен на границе вода—дно. Поэтому, несмотря на аномально высокие концентрации $C_{\text{орг}}$ (до 9.9%) осадки котловин отличаются сравнительно низким содержанием алифатических углеводородов (в среднем 52 мкг/г, 0.2% от $C_{\text{орг}}$), в составе которых доминируют природные аллохтонные алканы.

DOI: 10.7868/S0030157418020041

ВВЕДЕНИЕ

Каспийское море занимает второе место в мире (после Персидского залива) по запасам нефти и газа, так как его углеводородные ресурсы составляют не менее 15 млрд т. условного топлива в нефтяном эквиваленте, и поставляет на рынки около 3.3% мировых запасов нефти и 3.6% запасов газа [26, 27]. Например, нефтяное азербайджанское месторождение “Азери-Чыраг-Гюнешли” входит в десятку крупнейших в мире [33]. Для России большое значение имеет Северный Каспий, где на лицензионных участках ОАО “ЛУКОЙЛ” к 2014 г. уже пробурено 42 поисково-оценочные, разведочные и добывающие скважины, в том числе 21 добывающая скважина на действующем месторождении им. Ю. Корчагина. К 2014 г. здесь было добыто и отгружено танкерами около 3.0 млн тонн нефти [10]. В 2016 г. начали добывать нефть на месторождении им. В. Филановского. На обоих месторождениях планируется построить 6 новых стационарных сооружений, включающих 71 добывающую скважину и около 350 км подводных трубопроводов большого диаметра. Однако именно в Северном Каспии риск загрязнения максимален из-за мелководья и высоких пластовых давлений. На

субрегиональном уровне этот регион играет ключевую роль в формировании экосистемы и промысловых биоресурсов Каспия [21], так как в Северный Каспий поступает около 90% всего речного стока, и только со стоком р. Волги — 80% биогенного органического вещества (ОВ) [1]. В трансформированных волжских водах, поступающих из авандельты, содержание растворенного $C_{\text{орг}}$ колеблется от 500 до 667 мкМ.

Оценка нефтяного загрязнения и экологической ситуации осложняется тем, что в Каспийском море непрерывно действуют многочисленные природные источники поступления углеводородов (УВ) — грифоны и грязевые вулканы. Почти половина из 900 известных на Земле грязевых вулканов расположено в Южно-Каспийской тектонической впадине [6]. Выявленная в ходе спутникового мониторинга картина поверхностных загрязнений Каспийского моря нефтяными пленками, существенным образом отличается от ситуаций, сложившихся в Черном и Балтийском морях [12]. Наличие больших запасов нефти и газа в недрах Каспия во многом предопределяет эту картину. Мощностные природные выбросы нефти только в юго-западной части моря оценены от 3 до 16 тыс. т/год [21]. Есть основания предполагать, что подобные процессы

происходят и в других районах Каспийского моря. Об этом свидетельствует, в частности, обнаружение в донных осадках центральной части Каспия на глубинах 220–650 м повышенных уровней петрогенных углеводородов, обусловленных выходами нефти на дне [25]. Участки, примыкающие к действующим и законсервированным нефтяным месторождениям, затопленным старым нефтяным скважинам северо-восточного побережья особенно подвержены загрязнению нефтепродуктами [7]. В настоящее время обширные площади нефтепромыслов покрыты, как проказой, ржавыми пятнами – это следы, которые оставила нефть, основательно пропитавшая почву [6].

С целью идентификации источников происхождения УВ в осадках северо-западной части Каспия в 2014 г. были отобраны пробы для изучения алифатических (АУВ) и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в сопоставлении с результатами, полученными в осадках Среднего и Южного Каспия, отобранных в 2012–2013 гг.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Поверхностный слой донных осадков в Северном Каспии летом 2014 г. отбирали дночерпателем “Океан”. Пробы замораживали при $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, в лабораторных условиях их размораживали, сушили при $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ и отсеивали фракцию 0.25 мм. Суммарную углеводородную фракцию экстрагировали метиленхлоридом на ультразвуковой бане “Сапфир” при температуре $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Содержание АУВ определяли методом ИК-спектрофотометрии на приборе IRAffinity-1 (фирма Shimadzu). В качестве стандарта использовали ГСО 7554–99 состава нефтепродуктов в CCl_4 . Этот метод в эквиваленте используемого стандарта принят в качестве арбитражного при анализе нефтяных УВ – НУ [14].

$C_{\text{орг}}$ в пробах донных осадков определяли методом сухого сжигания на анализаторе АН-7529. Чувствительность метода 6 мкг углерода в пробе, точность 3–6%. Для пересчета концентраций АУВ в концентрации $C_{\text{орг}}$ использовали коэффициент 0.86 [15, 16].

Состав алканов определяли на газо-жидкостном хроматографе Shimadzu-2010 с пламенно-ионизационным детектором, колонкой 50 м, при программировании температуры от 60 до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, газ-носитель – гелий (скорость прохождения газа 1.5 л/мин). Для калибровки прибора и определения времени выхода, идентифицируемых алканов, использовали смесь калибровочных стандартов $n\text{-C}_{10}\text{-C}_{40}$ фирмы Supelco, а в качестве внутреннего стандарта – сквалан.

Содержание и состав ПАУ определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

на хроматографе LC-20 Prominence (фирма Shimadzu) с колонкой Envirosep PP при температуре термостата колонки $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, с флуоресцентным детектором RF-20A в градиентном режиме (от 50% объемной доли ацетонитрила в воде до 90%); скорость потока элюента – $1\text{ см}^3/\text{мин}$. Расчет проводили с помощью программного обеспечения LC Solution. Калибровали прибор при помощи индивидуальных ПАУ (фирма Supelco) и их смесей. В результате были определены 16 индивидуальных полиаренов, рекомендованных EPA [30]: нафталин (Н), 1-метилнафталин (МН), аценафтен (АЦН), флуорен (ФЛР), фенантрен (Ф), антрацен (АЦ), флуорантен (ФЛ), пирен (П), бенз(а)антрацен (БААН), хризен (ХР), бенз(е)пирен (БеП), перилен (ПЛ), бенз(а)пирен (БаП), дибенз(а, h)антрацен (ДБаАН), бенз(g, h, i)перилен (БПЛ), индено[1,2,3-с, d]пирен (ИП).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основная особенность донных отложений Каспийского моря состоит в том, что на мелководье (глубина $<100\text{ м}$) они представлены грубодисперсным материалом. За условную границу между Северным и Средним Каспием принимается линия, соединяющая о. Чечень и м. Тюб-Караган. По распределению глубин Северного Каспия выделяют три района: восточный (Урало-Эмбенский) с глубинами менее 3 м, Уральскую бороздину с глубинами от 5 до 8 м и западный (Волго-Каспийская равнина) с глубинами от 1–5 до 5–12 м [22]. В северной части моря воды, выносимые Волгой, разделяются на две ветви. Основная часть волжской воды направлена вдоль западного берега на юг, входя в циклоническую циркуляцию вод Северного Каспия. Меньшая из них проходит вдоль северного берега на восток, сливаясь с водами р. Урал, и образует небольшой замкнутый круговорот. В рельефе дна Северо-Каспийского бассейна обнаруживаются признаки развития четвертичного субаэрального рельефа, представленного фрагментами речных долин и террас [4].

Исследованные нами осадки в основном отнесли к песчанистым отложениям с примесью ракушечника и только в отдельных случаях пелитового материала (табл. 1). Проанализированные осадки имели разный гранулометрический состав. Влажность осадков лишь в одной пробе достигла 59% (в среднем составила 29%). Максимальная концентрация $C_{\text{орг}}$ не превысила 0.613% (в среднем – 0.315%). При этом в распределении фракции $<0.063\text{ мм}$ и $C_{\text{орг}}$ для различных районов Северного Каспия значения коэффициентов корреляции (r) изменялись от 0.068 до 0.94, т.е. содержание $C_{\text{орг}}$ зависело от гранулометрического состава осадков,

Таблица 1. Содержание органических соединений на основных станциях в донных осадках северо-западной части Каспийского моря летом 2014 г.

Станция	Координаты		Состав пробы	Влажность, %	АУВ, мкг/г	C _{орг} , %	Доля УВ, % от C _{орг}
	с.ш.	в.д.					
1В	43°45'	48°30'	мелкий песок	20.6	6.1	0.072	0.72
5В	43°52'30"	48°24'	мелкий песок	19.0	114.6	0.028	35.2
Д	44°05'53,64"	48°14'29,14"	серый песок	16.48	2.97	0.110	0.23
К2	44°54'498"	048°56'966"	мелкая ракуша	40.09	410.40	0.416	8.49
К4	44°55'070"	048°57'874"	мелкая ракуша	37.25	4.43	0.496	0.08
К7	44°55'171"	048°57'534"	мелкая ракуша	31.04	5.28	0.421	0.11
К8	44°55'370"	048°57'517"	мелкая ракуша	28.28	216.99	0.550	3.39
К11	44°54'328"	048°57'535"	ракуша	27.2	9.21	0.626	0.13
К12	44°54'480"	048°57'510"	ракуша	37.0	4.93	0.493	0.09
КК	44°54'059"	048°57'517"	мелкая ракуша	43.58	467.70	0.392	10.27
РК	45°03'0,44"	48°37'51,2"	песок, ракуша	22.62	4.85	0.216	0.19
Р1	45°03'0,44"	48°37'51,2"	песок, ракуша	59.0	11.36	1.613	0.06
Р5	45°01'10,0"	48°23'25,9"	Ил, ракуша	22.4	200.75	0.206	8.38
Р6	44°58'54,0"	48°39'14,0"	ил, ракуша	24.8	116.13	0.165	6.05
Р7	45°03'57,5"	48°48'12,1"	ракуша, ил	20.9	136.13	0.101	11.59
С2	44°26'01,99"	48°40'46,91"	песок, крупная ракуша	19.75	137.96	0.049	24.21
3С1	44°28'58,188"	48°33'21,063"	песок, крупная ракуша	18.54	126.14	0.069	15.72
СК	44°20'00,13"	48°44'33,62"	ракуша	41.69	6.14	0.344	0.15
3С2	44°20'00,13"	48°44'33,62"	песок, крупная ракуша	19.0	6.17	0.025	2.12
Х3	44°07'35,5"	49°01'05,9"	песок, крупная ракуша	22.38	5.62	0.024	2.01
Х4	44°14'11,4"	49°14'33,7"	ракуша	34.74	10.12	0.262	0.33
Ш1	45°03'0,44"	48°37'51,2"	мелкая ракуша	31.67	201.43	0.278	6.23
ШК	44°50'36,5"	48°58'15,8"	мелкая ракуша	30	13.16	0.182	0.62

с повышенными значениями C_{орг} в тонкодисперсных осадках.

Распределение АУВ в большинстве случаев также определяется гранулометрическим типом осадков [16]. Илистые отложения (особенно при доминировании фракции <0.1 мм) легко поглощают органические соединения, в том числе и загрязняющие вещества из водной толщи с взвесью. Однако в исследованном районе Северного Каспия концентрации АУВ не зависели от дисперсности осадков и содержания в них ОВ. Концентрации АУВ на отдельных станциях оказались высокими, не только в пересчете на сухую массу, но и в составе C_{орг}, где они достигали 24–35% (рис. 1). Наиболее высокие (410–468 мкг/г) так же, как наиболее низкие (4–5 мкг/г) концентрации установлены на полигоне “К”, с повышенным содержанием в составе осадков C_{орг} (9–10%). Здесь на соседних станциях содержание АУВ изменялось в 100 раз, а их

доля и в составе C_{орг} – в 10 раз. Дисперсность данных настолько высокая, что стандартное отклонение ($\sigma = 206$ мкг/г) превысило среднюю величину (200 мкг/г). Отсутствие корреляции между распределением C_{орг} и АУВ: $r(\text{Вл}-\text{АУВ}) = 0.15$, $r(\text{C}_{\text{орг}}-\text{АУВ}) = -0.04$, может указывать на разные источники, формирующие эти соединения.

Необходимо отметить, что в исследованных нами осадках северо-западной части Каспийского моря были определены наиболее высокие концентрации АУВ (табл. 2). В частности в изученных песчаных отложениях дельты Волги их содержание не превысило 54 мкг/г [17]. В исследованных ранее осадках Северного Каспия содержание АУВ изменялось в интервале 1–114 мкг/г [19]. В глубоководных осадках (>450 м) Среднего и Южного Каспия, состоящих из пелитового ила с черными прослойками гидротроилита, концентрации АУВ в среднем составили 52 мкг/г [17]. В глубоководных

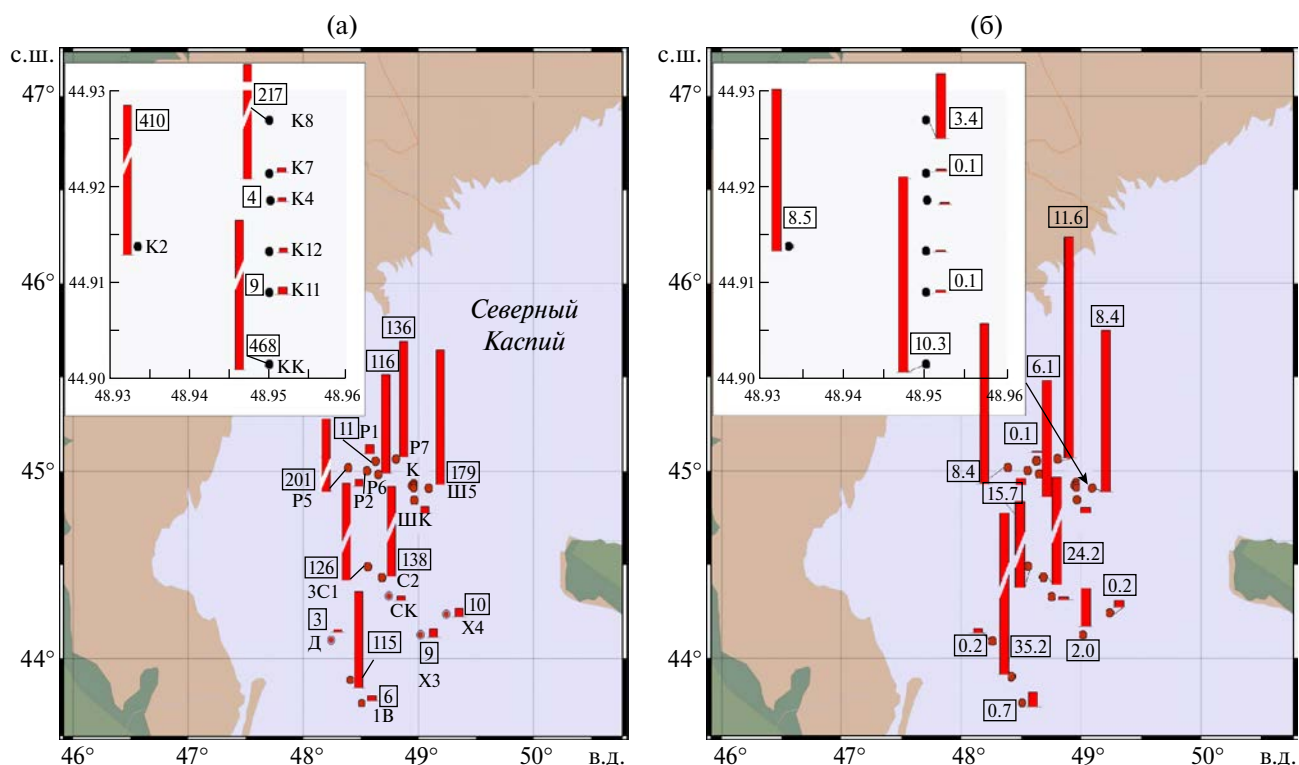


Рис. 1. Концентрации (а) – АУВ (мкг/г, в квадратах и столбцы) и (б) – их доля (% в квадратах и столбцы) в составе $C_{орг}$ донных осадков Северо-западной части Каспийского моря, лето 2014 г.

донных осадках Дербентской котловины и во впадинах Среднего и Южного Каспия с повышенным содержанием легкой подфракции (до 99.9%), где количество тонкого алеврита колебалось в интервале 30–55% [11], а влажность – в интервале 40.5–74.3%, содержание АУВ увеличивалось до 178 мкг/г (рис. 2). Концентрации $C_{орг}$ здесь достигали 9.9% и осадки пахли сероводородом. Столь

высокое содержание $C_{орг}$ было впервые зафиксировано в осадках Каспийского моря. Однако концентрации АУВ в составе $C_{орг}$ оказались довольно низкими – 0.13–0.18%. В прибрежных грубодисперсных донных осадках станций, расположенных в районе Махачкалы и в устьевой области Волги (рис. 2), где наиболее вероятно поступление загрязняющих веществ, содержание АУВ составило

Таблица 2. Содержание органических соединений в поверхностном слое донных осадков Каспийского моря в разные годы исследования

Сезон, год	АУВ, мкг/г		$C_{орг}$, %		Влажность, %	
	интервал	среднее	интервал	среднее	интервал	среднее
Рукава устья Волги						
Лето, 2009 г.	2.0–33.2	15.3	0.110–1.348	0.35	17.8–54.5	28.5
Лето, 2010 г.	13.4–54.5	27.9	0.006–0.555	0.21	17.3–50.2	26.0
Северный, Средний и Южный Каспий						
Лето, 2010 г.	18.0–38.9	25.6	0.212–3.752	1.590	24.3–57.6	40.5
Весна, 2012 г.	13.5–97.5	45.0	0.365–3.539	1.990	37.1–94.6	74.3
Осень, 2012 г.	2.3–31.4	13.3	0.015–3.511	1.608	18.2–95.9	61.0
Осень, 2013	19.7–178.4	51.8	0.054–9.884	2.560	18.0–94.1	55.2
Северо-западная часть Каспия						
Лето, 2014 г.	3.0–467.7	103.9	0.028–0.613	0.315	16.5–59.0	29.3

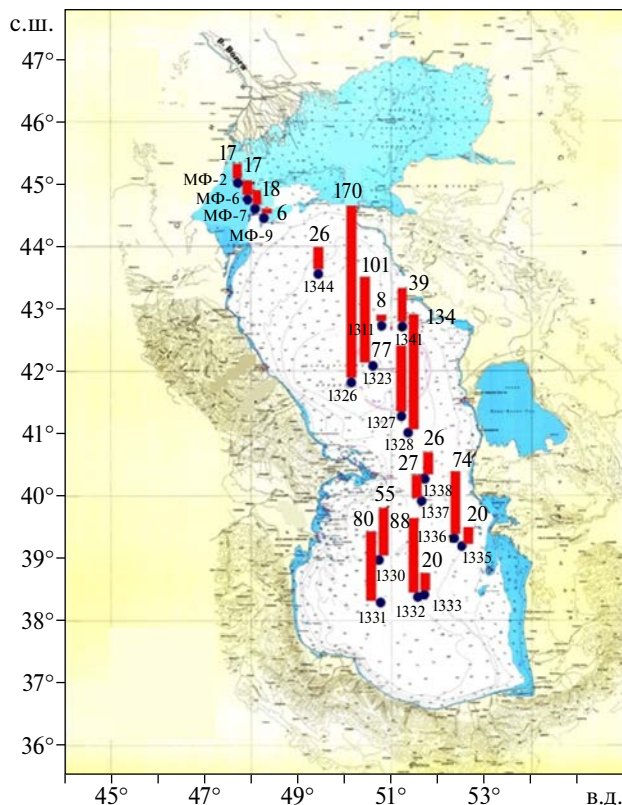


Рис. 2. Схема отбора проб (номера станций под колонками) и содержание АУВ (мкг/г, столбцы и цифры над ними) в донных осадках Каспийского моря, лето 2013 г.

всего 7–16 мкг/г. Из-за активной вдольбереговой гидродинамики наносов не происходит аккумуляция тонких фракций взвеси донными осадками [11, 19], а с ними и АУВ.

При повышенных концентрациях АУВ в осадках Северного Каспия состав алканов оказался близким (рис. 3а). Во всех пробах доминировали низкомолекулярные автохтонные гомологи (табл. 3), за исключением осадка со ст. КК, где на долю гомолога $n-C_{26}$ приходилось 7%. Алкан $n-C_{17}$ обязан своим происхождением фитопланктону и фитобентосу, а алканы $n-C_{24}$ – $n-C_{25}$ – бактериям [28, 31]. Концентрации гомологов $n-C_{17}$ и $n-C_{24}$ составили 9–10%, что предполагает интенсивное преобразование алканов. Поэтому значения СРІ в области C_{12-24} не превышали 1.

В высокомолекулярной области нечетные гомологи лишь незначительно превышали четные (СРІ = 0.82–1.26), что может указывать на трансформированные нефтяные алканы. Это подтверждает также преобладание во всех пробах фитана над пристаном, так как отношение $i-C_{19}/i-C_{20}$ изменялось в интервале 0.42–0.60 (табл. 3). Примечательно, что в осадках дельты Волги и Среднего Каспия вклад терригенных гомологов был больше,

так как доминировали нечетные алканы, и значения СРІ в области C_{25-35} были выше (1.65–1.90), чем в осадках Северного Каспия. Разная сорбционная емкость осадков, определяющаяся их гранулометрическим типом, проявляется в изменчивости состава алканов в районе Махачкалы. В илистых осадках доминируют алканы $n-C_{16}$, C_{21} , C_{23} , (зависящие от интенсивности микробных процессов), в большей степени, чем в песчанистых.

Летом 2013 г., во время экспедиционных работ на Среднем и Южном Каспии, был отобран с помощью мультикорера наилок (пух-слой [13]) придонного слоя, где содержание АУВ было в 1.4–2 раза выше, чем в поверхностном слое осадка [17]. Доля гомолога $n-C_{17}$ в наилке достигала 11% от суммы алканов, в то время, как в поверхностном слое осадка не превышала 5%. В пограничном слое вода–дно активно происходят автоτροφные процессы, способствующие образованию автохтонных органических соединений, в том числе и АУВ [13].

Суммарное содержание ПАУ в донных осадках Северного Каспия в 2014 г. изменялось в диапазоне 3.9–41.6 нг/г (табл. 4), что сопоставимо с их концентрациями в этом районе в 2001–2002 гг.: 0.3–40.5 нг/г [23] и в 2009 г. в осадках Сарматского месторождения – 10–30 нг/г [20]. Столь низкое

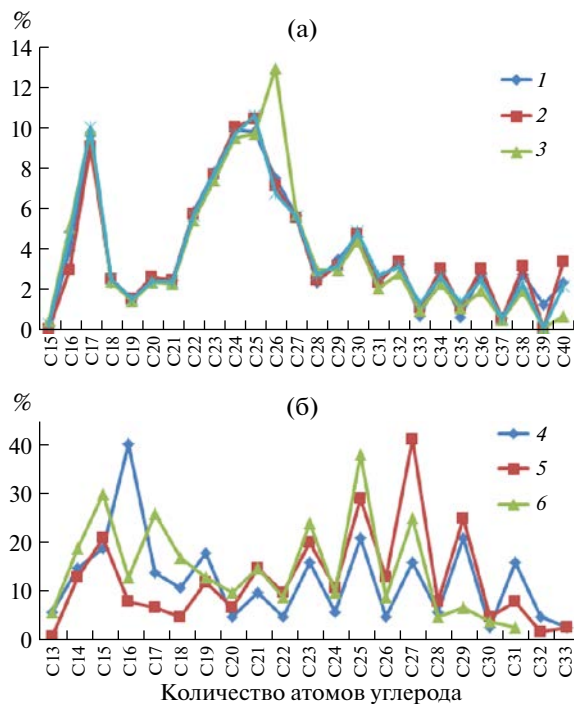


Рис. 3. Состав n -алканов в донных осадках: (а) – Северо-западной части Каспийского моря, 2014 г.: 1 – ст. 5В, 2 – ст. К2, 3 – ст. КК и (б) – 2013 г.: 4 – ст. 1323, 5 – ст. 1330, 6 – ст. 1336 (расположение станций приведено на рисунках 1 и 2).

Таблица 3. Распределение маркеров в донных осадках на отдельных станциях (местоположение станций 2014 г. приведено на рисунках 1, 3)

Станция	АУВ, мкг/г	СРІ			$\frac{\sum C_{(12-24)}}{\sum C_{(25-35)}}$	Доминирующие пики
		$\frac{\sum nч}{\sum ч}$	(C ₁₂₋₂₄)	(C ₂₅₋₃₅)		
2014 г., Северный Каспий						
5В	114.6	0.87	0.88	0.97	1.06	C ₁₇ , C ₂₄ , C ₂₅
К2	410.4	0.84	0.87	1.00	1.00	«
КК	467.7	0.82	0.87	0.82	0.97	C ₁₇ , C ₂₄ – C ₂₆
Р5	200.8	0.98	0.82	11.3	1.26	C ₁₇ , C ₂₄ , C ₂₅
Ш1	201.4	0.91	0.97	1.26	1.04	«
2013 г., Средний Каспий						
МФ-2	17.39	1.23	0.87	1.87	0.88	C ₂₃ , C ₂₅ , C ₂₇
1323	101.09	2.00	1.35	2.89	0.82	C ₂₉ , C ₃₁
1328	134.48	1.56	0.87	3.72	1.25	C ₁₈ , C ₂₅ , C ₂₇
1330	54.94	2.16	1.26	3.23	0.35	C ₁₇ , C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁
1331, наилок	157.23	2.14	1.30	3.33	0.77	C ₁₇ , C ₂₇ , C ₂₉
осадок 0–2	80.52	1.21	0.97	1.30	0.29	C ₂₇ , C ₂₉
1336	74.48	1.85	1.23	3.46	0.43	C ₁₇ , C ₂₅ , C ₂₇ , C ₂₉

Таблица 4. Содержание ПАУ и соотношение молекулярных маркеров в отдельных пробах донных осадков Северо-западного Каспия, 2014 г.

% от суммы	Станция									
	Р1	Р7	Х4	Ш5	КК	К2	Р5	3С1	5В	Ш1
нафталин	3.2	2.2	2.6	3.6	2.5	2.3	1.0	1.7	1.8	0.8
1-метилнафталин	3.2	0.1	0.4	0.2	0.4	0.6	0.2	1.0	0.8	0.1
2-метилнафталин	1.3	1.2	0.4	1.5	3.6	2.6	2.2	1.0	0.7	0.4
аценафтен	н/о	0.2	н/о	0.1	0.3	0.3	0.1	н/о	0.1	0.1
флуорен	н/о	2.0	н/о	3.1	2.9	2.1	4.6	0.7	1.4	1.6
фенантрен	25.8	68.6	7.9	59.6	63.9	67.1	56.7	61.6	52.9	35.9
антрацен	0.3	2.5	н/о	1.7	2.5	3.0	2.4	2.0	1.9	1.4
флуорантен	29.0	8.6	35.0	13.9	6.7	5.1	17.4	11.8	22.6	24.2
пирен	15.5	11.1	31.0	11.6	11.5	12.1	10.2	15.6	12.2	17.1
бенз(а)антрацен	3.9	2.0	4.8	2.3	2.9	2.6	3.2	2.7	3.1	4.5
хризен	5.8	1.3	5.2	1.4	2.1	1.5	1.7	1.4	2.1	4.4
бенз(е)пирен	10.3	0.2	11.4	0.5	0.6	0.6	0.1	0.2	0.3	6.1
бенз(б)флуорантен	н/о	н/о	0.4	0.1	н/о	н/о	0.1	0.1	н/о	0.3
бенз(к)флуорантен	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	0.1	н/о	н/о
бенз(а)пирен	н/о	н/о	0.3	н/о	0.1	н/о	н/о	н/о	н/о	1.0
дибенз(а.і)пирен	1.4	н/о	0.3	0.1	0.1	н/о	н/о	0.1	0.1	0.5
бенз(г.н.і)перилен	0.2	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	0.1	н/о	н/о
инден[1.2.3-с.д]пирен	н/о	н/о	0.087	0.098	н/о	н/о	0.014	н/о	н/о	0.027
дибенз(а.е)пирен	н/о	н/о	н/о	0.012	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
антантрен	н/о	н/о	н/о	0.092	н/о	н/о	0.014	н/о	н/о	0.163
Маркеры										
нафталин/ме-нафталины	0.71	1.69	3.02	2.10	0.62	0.70	0.40	0.83	1.18	1.51
нафталин/фенантрен	0.13	0.03	0.33	0.06	0.04	0.03	0.02	0.03	0.03	0.02
флуорантен/пирен	1.88	0.78	1.13	1.20	0.58	0.42	1.71	0.76	1.85	1.41

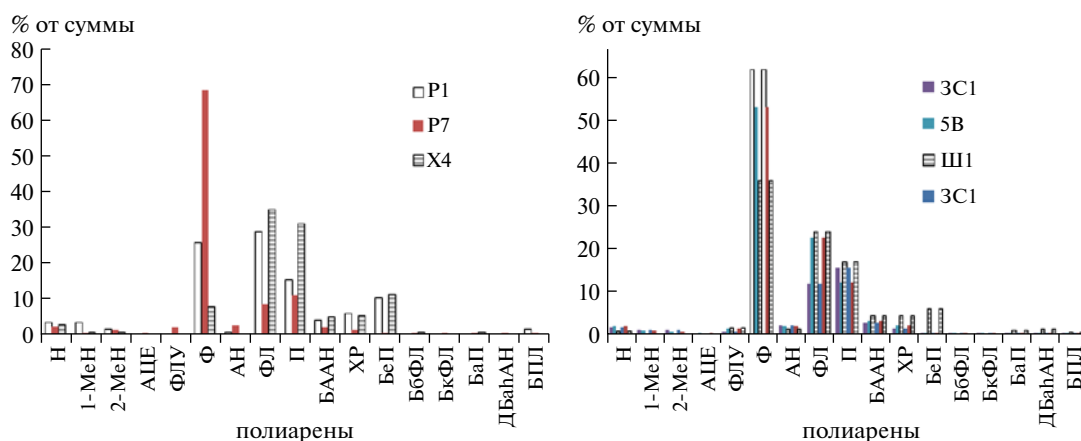


Рис. 4. Характерный состав ПАУ в донных осадках, отобранных в северо-западной части Каспийского моря, 2014 г. (местоположение станций приведено на рис. 1).

содержание ПАУ обусловлено грубодисперсным составом осадков. Согласно данным 2000 г. в большинстве проб осадков Российского сектора Каспийского моря содержание полиаренов укладывалось в интервал 4–30 нг/г, однако в отдельных пробах увеличивалось до 284–345 нг/г [31]. Наиболее высокие концентрации полиаренов (до 1600 нг/г) были установлены в илистых осадках Азербайджанского сектора Каспийского моря.

Отсутствие зависимости в распределении АУВ и ПАУ ($r = 0.34$; $n = 10$) в исследованных нами осадках Северного Каспия обусловлено разной природой этих углеводородных классов. Основной источник ПАУ – поступление из загрязненного воздуха продуктов сгорания топлива [24, 31, 32]. В качестве основного источника для АУВ рассматриваются: биосинтез живыми организмами, биогеохимические преобразования различных неуглеводородных соединений, а также нефтяное загрязнение [16, 28].

Содержание доминирующих индивидуальных полиаренов в осадках Северного Каспия, согласно нашим данным, в среднем изменялось в последовательности: Ф(50.1%) > ФЛ(17.4%) > П(14.8%) > Н(4.4%) > БААН(3.28%) > БаП(3.0%) > ХР(2.7%). Фенантрен распространен во всех объектах, как в природных, так и находящихся под антропогенным влиянием [24, 32]. Поэтому его высокие концентрации не являются неожиданными. Нефтяной генезис ПАУ отражает повышенное содержание нафталина и особенно его метилированных гомологов. Отношение Н/МеН изменялось в широком диапазоне: от 0.4 до 3.2, что может указывать на разное происхождение полиаренов, и только в отдельных осадках (станции КК, К2 и Р5, с высоким содержанием АУВ) было >1 (табл. 4). Отношение Н/Ф, которое при значениях >1 маркирует невыветренные нефтепродукты [31, 32] указывает, что

полиарены в осадках уже в значительной степени трансформированы. Это заключение подтверждает также более высокое содержание флуорантена по сравнению с пиреном (табл. 4). ФЛ, как наиболее устойчивый из идентифицированных ПАУ, доминирует во многих водных объектах даже в районах, удаленных от источников загрязнения [16]. Напротив, в осадках со станций Р7, КК, К2, Р5 и 3С1 содержание пирена выше, чем флуорантена (рис. 4), что указывает на их пирогенный генезис [16, 32].

Необходимо отметить, что в сумме ПАУ доля высокомолекулярных гомологов не превышала 1% (рис. 4). Исключение установлено на ст. Ш1, где при максимальном содержании ПАУ 41.6 нг/г, их доля достигала 9.5%. По содержанию БаП, обладающему наибольшей канцерогенной активностью среди незамещенных ПАУ, оценивается степень загрязнения среды канцерогенными полиаренами [9]. Поэтому при изучении ПАУ уделяется большое внимание БП. Однако в морских объектах доля БП обычно невелика [16], поэтому он относится к минорным компонентам, составляя в среднем 0.15% от их суммарной концентрации ПАУ. Биотические и абиотические природные процессы способствуют формированию современного природного фона БП и ПАУ в целом.

Использование факторного анализа также показало, что ПАУ в осадках Северного Каспия имеют смешанный генезис. Были выделены три главные компоненты. Вклад первой компоненты, имеющей наибольшую нагрузку по пирогенным полиаренам (0.88–0.97), в общую дисперсию составил 48.9%. Вторая компонента (26.9%), имела значимые нагрузки по нафталину и его алкилированным гомологам, что указывало на поступление ПАУ от нефтяных источников (судовые разливы, грифоны). Благодаря третьей компоненте (7.4%), имеющей высокую нагрузку по фенантреному (0.89), установлено влияние

диагенетических процессов на формирование состава ПАУ. Согласно [31] вклад пирогенных источников в состав ПАУ осадков в Российском секторе Каспия достигал 60%, а диагенетических – <20%, а в осадках Ирана и Казахстана – был >90%.

В глубоководных осадках Среднего и Южного Каспия, согласно нашим данным, концентрации ПАУ изменялись от 19 до 42 нг/г. В их составе тоже преобладали легкие гомологи, среди которых доля фенантрена достигала 73% от суммы, пирена (13–17%), флуорантена – 6–11% и хризена – 4–7%. Доля нафталина не превышала 1.6%. Низкое содержание метилнафталина ($H/MeH = 5.5–6.8$) может указывать на незначительные нефтяные поступления. Это подтверждают также низкие величины отношения $(П + BaП)/(Ф + ХР) = 0.17–0.26$. Отношение ФЛ/П во всех пробах было <0.5, что свидетельствует об активных пиролитических процессах, формирующих полиарены (возможно из-за поступления с флюидными потоками – “грязевой вулканизм”).

Таким образом, проведенные исследования показали, что осадки северо-западной части Каспия, сложенные преимущественно ракушечником, отличаются аномально высокими концентрациями АУВ и их большой латеральной изменчивостью. При этом содержание АУВ в донных отложениях не зависело от степени их дисперсности, т.е. преобладания тонких или грубых фракций. Если учесть, что природный фон АУВ в песчаных осадках обычно не превышает 10 мкг/г [16, 31], то лишь в отдельных пробах исследованного участка Северного Каспия содержание АУВ соответствовало этому фоновому уровню. В большинстве случаев определенные нами концентрации были значительно выше. Ранее было установлено, что в центральной части Северного Каспия донные отложения, обычно представленные крупнозернистыми фракциями с низким содержанием АУВ и алканов, незначительно загрязнены нефтью [17, 23, 29, 31]. В средней части Дагестанского сектора Северного Каспия, в области стока вод р. Терек (р. Старый Терек) и ее притоков, а также в западной части выноса вод дельты Волги концентрации алканов колебались в интервале 2.2–3.2 мкг/г [23], по другим данным – от <0.1 до 0.2 мкг/г [31]. Согласно нашим результатам в донных осадках северо-западного Каспия содержание алканов изменялось в интервале 4.0–14.2 мкг/г и составило всего 2.5–3.5% от АУВ и 0.2–1.4% от $C_{орг}$.

Отсутствие взаимосвязи между дисперсностью донных осадков и содержанием в них $C_{орг}$ и АУВ можно объяснить существованием их источника, генетически не связанного с взвесью и седиментационными процессами. Возможно, в качестве основного источника АУВ следует рассмотреть их природные просачивания. Гидрогеологические аномалии

неоднократно отмечали в нефтегазоносных провинциях при разработке нефтяных и газовых месторождений [3]. Прорывы УВ из недр происходят не только через скважины, но возникают при активизации сейсмостектонических или иных природных сил. На локальный характер этих аномалий в исследованном районе Северного Каспия может указывать высокая изменчивость концентраций АУВ по площади полигонов. Динамичность недр и пульсирующая жизнь внутриземных систем на поверхности проявляются в виде всевозможных “выплесков” подвижных компонентов на дно акваторий и окружающие побережья. В частности, разнообразные типы естественных очагов их разгрузки зафиксированы на всех глубинах Мексиканского залива и как считается [2], оказалось одной из причин аварии платформы Deepwater Horizon. В таких условиях выбросы флюидов не только вполне закономерны, но порой и неизбежны, а скважины лишь ускоряют их высвобождение.

Сведения о составе и фоновых концентрациях этих просачивающихся АУВ довольно противоречивы [24]. Обычно просачивается нефть с низкой температурой застывания, которая легко подвергается воздействию микроорганизмов, и в ее составе обнаружены биогенные АУВ. Возможно, поэтому в составе алканов и ПАУ в донных осадках северо-западного Каспия доминируют низкомолекулярные гомологи.

Концентрации как АУВ, так и ПАУ в природных объектах обусловлены не столько их содержанием в источниках эмиссии, сколько физико-химическими свойствами и процессами, которыми они подвергаются в водоеме: действие солнечного излучения, температуры, наличие кислорода, микроорганизмов, растений, грибов и т.д. [16, 20, 24]. Нефть в зоне сипов представляет собой сильно восстановленный источник энергии и легко подвергается микробному окислению [21]. Поэтому в составе алканов происходит увеличение микробiallyных гомологов, что мы наблюдали в осадках Северо-западного Каспия (рис. 4а). Для ПАУ, как более устойчивого углеводородного класса, в качестве источников, кроме высачивания (доминирование легких полиаренов), можно рассматривать также продукты сгорания топлива.

Наши данные по происхождению УВ в донных осадках подтверждает мониторинг нефтяных пятен, проводимый на Северном Каспии с 2010 г. [8, 18], который не обнаружил нефтяное загрязнение, связанное с деятельностью объектов топливно-энергетического комплекса. Это объясняется эффективными мерами экологической и промышленной безопасности, которых придерживается “ЛУКОЙЛ-Нижевожскнефть”: в частности использование “нулевого сброса”, т.е. вывоз всех отходов на берег. Большинство пленочных

загрязнений было приурочено к судоходным трассам (часть из которых проходит через лицензионные участки), а также наблюдалось в районе Астраханского рейда, вблизи о-вов Тюленьих и п-ова Тюб-Караган в казахстанском секторе моря, а также портов Актау и Махачкала [18]. Основная часть обнаруженных здесь нефтяных пленок представляла собой сбросы с судов льяльных вод и прочих жидких отходов, содержащих нефтепродукты часто в смеси с отходами рыбопереработки. Большое количество мелких нефтяных пятен было обнаружено на поверхности Каспийского моря в районе п-ова Мангышлак и его подводного продолжения, разделяющего котловины Северного и Среднего Каспия [5]. Область появления этих пятен приурочена в основном к молодой Скифско-Туранской впадины древней Восточно-Европейской платформы. Установлено, что периодичность срабатывания грифонов в виде “бегущих волн” отражает повышенную геодинамическую активность недр тектонической впадины Каспийского моря [5].

В отличие от исследованных нами осадков, повышенные концентрации АУВ в глубоководных осадках Среднего и Южного Каспия с высоким содержанием $C_{орг}$, обусловлены их естественным образованием в природных процессах – седиментационных и диагенетических [12]. Это подтверждает и состав алканов, в которых преобладали нечетные гомологи $C_{25}-C_{29}$.

ВЫВОДЫ

Грубодисперсные донные осадки в северо-западной части Каспия характеризуются большим диапазоном концентраций АУВ как в пересчете на сухую массу (3–468 мкг/г), так в составе $C_{орг}$ (0.13–35.2%), что значительно превосходит величины, установленные в глубоководных тонкодисперсных осадках впадин Среднего и Южного Каспия.

Алканы в осадках имеют смешанный состав, состоящий в низкомолекулярной области из трансформированных автохтонных, а в высокомолекулярной области – трансформированных нефтяных АУВ.

ПАУ в донных осадках характеризуются сравнительно низкими суммарными концентрациями: 3.9–41.6 нг/г. Их состав имеет смешанный генезис с преобладанием пирогенной составляющей.

Учитывая аномальное распределение АУВ в осадках Северного Каспия и отсутствие корреляции в распределении АУВ, $C_{орг}$ и ПАУ, в качестве основного углеводородного источника рассматриваются не седиментационные и диагенетические процессы, как в осадках Среднего и Южного Каспия, а их высачивание из осадочной толщи.

Результаты исследований, представленные в статье, получены в рамках государственного задания ФАНО России (тема № 0149-2018-0016) и за счет средств РФ (проект № 14-27-00114-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Агатова А.И., Курничев К.Б., Лапина Н.М.* Органическое вещество Каспийского моря // *Океанология*. 2005. Т. 45. № 6. С. 841–850.
2. *Беленицкая Г.А.* Авария Deepwater Horizon // *Природа*. 2011. № 3. С. 18–31.
3. *Вагин С.Б.* Необходимость геоэкологического мониторинга в нефтегазодобывающих регионах России // *Труды РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина*. 2012. № 2 (267). С. 17–19.
4. *Глумов И.Ф., Маловицкий Я.П., Новиков А.А., Сеннин Б.В.* Региональная геология и нефтегазоносность Каспийского моря. М.: Недра, 2004. 340 с.
5. *Голубов Б.Н., Иванов А.Ю.* Новообразованные очаги выбросов нефти из недр Северного и Среднего Каспия по спутниковым и геолого-геофизическим данным // *Альманах Пространство и Время (электронное издание)*. 2014. Т. 55. Вып. 11. Ч. 2.
6. *Дадашев Ф.Г., Мамедова П.А., Полетаев А.В.* Зональное распределение грязевых вулканов в нефтегазоносных областях // *Геология нефти и газа*. 2003. № 1. С. 18–20.
7. *Диаров М.Д.* Влияние деятельности нефтегазового комплекса на природную среду Северного Каспия // *Вестн. Каспия*. 2002. № 1. С. 114–123.
8. *Иванов А.Ю., Терлеева Н.В.* Аварии на морских нефтепромыслах и объектах НГК и их мониторинг из космоса // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. 2015. № 10. С. 5–12.
9. *Израэль Ю.А., Цыбань А.В.* Антропогенная экология океана. М.: Наука, 2009. 532 с.
10. *Казиков А.А., Колмыков Е.В., Журavelь В.И.* Комплексный план предупреждения и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов как новый этап обеспечения экологической безопасности Северного Каспия // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. 2014. № 12. С. 6–12.
11. *Козина Н.В., Новигатский А.Н.* Состав обломочных минералов поверхностного слоя донных осадков Каспийского моря // *Океанология*. 2014. Т. 54. № 3. С. 348–364.
12. *Лаврова О.Ю., Митягина М.И.* Нефтяные загрязнения морской поверхности: взгляд из космоса // *Природа*. 2015. № 9. С. 83–89.
13. *Лешин А.Ю., Маккаев П.Н., Саввичев А.С. и др.* Процессы трансформации взвеси в осадок в Карском море // *Океанология*. 2013. Т. 53. № 5. С. 643–649.
14. Методические указания. Определение загрязняющих веществ в пробах морских донных

- отложений. РД 52.10.556-95. М.: Гидрометеоздат, 1996. С. 18–26.
15. Методы исследования органического вещества в океане. М.: Наука, 1980. 343 с.
 16. *Немировская И.А.* Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М.: Научный мир, 2013. 432 с.
 17. *Немировская И.А.* Углеводороды в современных осадках Каспийского моря // Водные ресурсы. 2016. № 1. С. 60–69.
 18. *Островская Е.В., Холина О.И., Асаева К.И., Калмыков Е.В.* Проблема идентификации пленочных загрязнений в Каспийском море // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2014. № 12. С. 13–16.
 19. *Островская Е.В., Асаева К.И., Самсонов Д.П., и др.* Загрязненность донных отложений Российского сектора недропользования Каспийского моря углеводородами и хлорорганическими соединениями // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2014. № 12. С. 45–49.
 20. Оценка современного состояния окружающей среды. М.: ООО “ФРЭКОМ”, 2011. 76 с.
 21. *Патин С.А.* Нефтяные разливы и их воздействие на морскую среду и биоресурсы. М.: ВНИРО, 2008. 507 с.
 22. *Соколова М.Н., Абля Э.А.* Исследование биомаркеров в органическом веществе донных отложений Северного и Среднего Каспия // Вестн. МГУ. Сер. Геолог. 2007. № 2. С. 49–57.
 23. *Соколова М.Н., Гричук Д.Г.* Исследование загрязнения органическими веществами донных отложений Северного Каспия // Вестн. МГУ. Сер. Географ. 2006. № 6. С. 16–23.
 24. AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme). Persistent organic pollution in the Arctic. Oslo: AMAP, 2007. Chapter 4. 87 p.
 25. *Boehm, P.D., Brown J.S., Maxon C.L. et al.* Aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons in offshore sediments in the Azeri sector of the Caspian Sea // In Off-shore oil and gas environmental effects monitoring / Eds. Armsworthy S.L. et al. Approaches and Technologies. Battelle Press, Columbus, 2005. P. 565–586.
 26. BP Annual Report and Accounts. BP, 2009. 189 p. <http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/investors/bp-annual-report-accounts-2009.pdf>
 27. Caspian Sea: State of Environment (SoE), 2010. CEP & GREED: Arendal, 2011. 109 p. <http://www.grida.no/publications/caspian-sea>.
 28. *Corner E.D.* Pollution studies with marine plankton. Part 1 // Advances in marine biology. 1978. V. 15. P. 289–380.
 29. *Kostianoy A.G., Kosarev A.N.* (Eds.) The Caspian Sea Environment. The Handbook of Environmental Chemistry. V. 5: Water Pollution. Berlin, Heidelberg, N. Y.: Springer-Verlag, 2005. V. 5. P. 109–142.
 30. Monitoring of hazardous substances in the White Sea and Pechora Sea: harmonisation with OSPAR's Coordinated Environmental Monitoring Programme (CEMP) Tromsø: Akvaplan-niva, 2011. 71 p.
 31. *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.
 32. *Yunker M.B., Macdonald R.W., Whitehous B.G.* PAH in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAHs ratio as indicators of PAH source and composition // Org. Geochim. 2000. V. 33. P. 489–515.
 33. World Energy Outlook, 2008. International Energy Agency, 2008. 578 p.

Hydrocarbons in Surface Sediment of the North-Western Part of the Caspian Sea

I. A. Nemirovskaya, E. V. Ostrovskaya

The paper presents main findings of the study into the distribution and composition of hydrocarbons (aliphatic – АНС and polycyclic aromatic – ПАНs) in the surface layer of the North-Western part of the Caspian bottom sediments (2014) in comparison with those of the Middle and Southern Caspian (2012–2013). The major source of hydrocarbons in the studied area of the North-Western Caspian is considered to be oil seepage from the bottom. This results in unusually high values of АНС concentrations (up to 468 µg/g) and their portions in the content of organic matter (up to 35.2% of C_{org}). This conclusion is confirmed by low correlation between the concentrations of hydrocarbons and organic matter, as well as by the presence of high-molecular alkanes originated from weathered oil. Molecular markers of ПАНs indicate their mixed origin, petrogenic and pyrogenic, with the predominance of the latter.

In contrast to the shallow northern part of the Caspian Sea, the concentrations and composition of hydrocarbons in sediments of its deep areas are influenced by sedimentation and exchange between bottom layer of water and sediments. This results in rather low concentrations of aliphatic hydrocarbons in the sediments of deep-sea trenches (average 52 µg/g, 0.2% of C_{org}) with the predominance of allochthonous natural alkanes, in spite of high concentrations of organic matter (up to 9.9% C_{org}) there.