

## ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В РАЙОНЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КРАВЦОВСКОЕ В БАЛТИЙСКОМ МОРЕ

И.А. Немировская<sup>1</sup>, В.В. Сивков<sup>2</sup>, Е.В. Булычева<sup>2</sup>, З.Ю. Реджепова<sup>1</sup>

1 – Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН,

Москва, e-mail: [nemir@ocean.ru](mailto:nemir@ocean.ru)

2 – Атлантическое отделение Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН,

Калининград, e-mail: [sivkov@kaliningrad.ru](mailto:sivkov@kaliningrad.ru); [elena321@mail.ru](mailto:elena321@mail.ru)

Приводятся данные по содержанию и составу углеводородов (УВ), алифатических (АУВ) и полициклических (ПАУ) ароматических углеводородов во взвеси и донных осадках в районе месторождения Кравцовское. Установлено, что во взвеси концентрации АУВ (1.1–35.5, в среднем 21.9 мкг/л) практически не изменялись в разные сезоны года и были ниже ПДК для нефтяных углеводородов (50 мкг/л); ПАУ обнаружены в следовых количествах, и в их составе доминировал природный арен – фенантрен. Для донных осадков характерна большая изменчивость концентраций в зависимости от времени года и района исследования. Песчанистые осадки в районе платформы Д-6 отличались повышенными концентрациями как в пересчете на сухую массу (до 480 мкг/г), так и в составе  $C_{орг}$  (до 83%). В качестве источников УВ наряду с нефтяным загрязнением рассматривается их природное просачивание из осадочной толщи.

*Ключевые слова:* нефтяные, природные алифатические и полициклические ароматические углеводороды, взвесь, донные осадки, загрязнение, природное просачивание.

По экспертным оценкам, нефтяные УВ поступают в морские воды в основном при транспортировке нефти (обычная транспортировка, операции в доках, катастрофы на танкерах и т. д.); при выносе с суши (бытовые, муниципальные и промышленные стоки); при просачивании с морского дна; при сгорании топлива [Oil in the sea, 2003; Estimates..., 2007; Sources..., 2007]. Кроме того, УВ входят в состав липидной фракции различных организмов (включая фито- и зоопланктон, бентос, микроорганизмы и ихтиофауну), а также содержатся в воде, взвеси и донных осадках [Вернадский, 1980; Romankevich, 1984]. Поэтому определение антропогенных УВ в морских средах проводят на существующем биогенном фоне. Анализ опубликованных экспертных оценок [Oil in the sea, 2003] показал, что количество антропогенных УВ, поступающих ежегодно из всех

источников в Мировой океан, составляет в среднем 1.3 млн т, при возможном интервале от 0.47 до 8.4 млн т. Их ежегодный поток, поступающий со дна (природное просачивание), оценивается в 600 тыс. т (46% от суммы). Множественность источников загрязнения и незаинтересованность виновников сброса нефти в формировании достоверной базы данных создают определенные трудности при проведении подобных расчетов. Разброс величин УВ может также возникать в случаях, когда источники поступления нефти не установлены.

Общее количество УВ разного генезиса, поступающее ежегодно в Балтийское море, оценивается в 150 тыс. т, 56% которых образуются в море (автохтонные), 17.4% – поступают с суши (аллохтонные), 23.3% – с загрязнением (антропогенные) и 3.3% – являются петрогенными (поступающими из донных осадков) [Немировская, 2004]. Два последних источника сосредоточены в районах наиболее интенсивного судоходства и в местах разработки нефтяных месторождений. На побережье Балтики расположено более 40 портов и нефтяных терминалов, и общий объем транспортируемой нефти к 2010 г. составил около 200 тыс. т/год [Воробьев и др., 2005].

Балтийское море относится к районам, где достаточно часто происходят аварии. По мнению экспертов, даже при активных природоохранных мероприятиях общая экологическая ситуация в Балтийском море остается напряженной, несмотря на то, что, по данным авианаблюдений, в последние годы количество аварий уменьшилось [Baltic..., 2009].

Наиболее масштабная добыча нефти в восточной части Балтийского моря ведется с 2004 г. на месторождении Кравцовское (платформа Д-6), геологические запасы которого оцениваются в 22 млн т. Срок эксплуатации месторождения должен составить 30–35 лет при планируемой добыче нефти до 700 тыс. т/год [Патин, 2009]. Этот комплекс состоит из ледостойкой стационарной платформы в 23 км от Куршской косы, морского подводного трубопровода (38 км) для транспортировки добываемой нефти, нефтеотборного пункта (в 5 км от Куршской косы) и системы наземных трубопроводов до нефтяного терминала в Ижевске.

При разведке и добыче углеводородного сырья основными источниками загрязнения моря становятся аварийные выбросы буровых и тампонажных растворов, самого сырья, несанкционированный сброс пластовых вод, шламов и случайные мелкие

утечки [Arctic oil and gas, 2007]. Взмучивание донного осадка и замутнение воды при бурении скважин также являются причиной загрязнения среды. Считается, что поступление нефти в море при добыче на шельфе составляло в среднем 5% от суммарного поступления нефтяных УВ и  $10^{-4}$ - $10^{-5}$ % – от общих объемов добываемой на шельфе нефти [Патин, 2009; Cairns, 1992]. При добыче нефти на шельфе США и Канады ее потери до последнего времени не превышали 1% поступлений от береговых источников нефтяного загрязнения [Oil in the sea, 2003]. Частота выбросов составляла от 2 до 7 эпизодов (значительно меньше по сравнению с другими источниками) от суммарной добычи и обычно носила кратковременный характер [Патин, 2009]. Однако авария на буровой платформе в Мексиканском заливе в апреле 2010 г., когда в морские воды на протяжении нескольких месяцев поступало до 800 т нефти в день, весьма существенно отразилась на этих показателях.

При эксплуатации месторождения Д-6 соблюдается принцип минимизации ущерба, наносимого окружающей среде («нулевой сброс»), который означает запрещение всех сбросов с платформы Д-6 в море и транспортировку всех отходов на берег для утилизации [Обзор..., 2005]. С целью определения степени загрязненности Балтийского моря нефтяными УВ в районе месторождения Д-6 в 2008 и 2009 гг. было проведено изучение АУВ и ПАУ во взвеси и донных осадках этого района (рис. 1, см. Приложение).

#### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изучения взвесей их выделяли из воды методом мембранной фильтрации на предварительно отмытые (4%-ной особо чистой соляной кислотой) поликарбонатные ядерные фильтры (0.45 мкм) под вакуумом при давлении 0.4 атм. Органические соединения ( $C_{орг}$ , липиды и УВ) выделяли фильтрацией из воды при 0.2 атм на предварительно прокаленные при 300 °С стекловолнистые фильтры GF/F (0.7–1.2 мкм). Поверхностный слой донных осадков отбирали из трубки большого диаметра или из дночерпателя «Океан-50».

Липиды экстрагировали из влажных проб метиленхлоридом [Немировская, 2004]; для удаления поровой, пленочной и сорбированной влаги к пробам перед экстракцией добавляли безводный сернистый натрий. Отдельные углеводородные фракции выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле: АУВ – гексаном, а ПАУ – смесью гексана с бензолом (3:2) [Venkatesan, Kaplan, 1987]. Содержание липидов (до

колоночной хроматографии) и АУВ (после колоночной хроматографии) определяли методом ИК-спектрофотометрии в эквиваленте смеси Симмарда: 37.5 изооктана, 37.5 гексадекана, 25% бензола, при  $\lambda = 2930 \text{ см}^{-1}$  [Методические указания, 1996] на приборе IRAffinity-1 Shimadzu (Япония). Для пересчета концентраций АУВ в концентрации  $C_{\text{орг}}$  использовали коэффициент 0.86 [Методы..., 1980].

Состав алканов определяли методом капиллярной газовой хроматографии (колонка длиной 30 м, жидкая фаза ZB-5) на хроматографе Intersmat GC 121-2, оснащенный пламенно-ионизационным детектором при программировании температуры от 100 до 320 °С, на кварцевой капиллярной колонке (30 м) с фазой OV-101.

Содержание и состав ПАУ определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на приборе «Милихром-А02», произведенном фирмой «ЭКОНОВА» (Россия) и снабженном колонкой нуклеосил-120-5-С<sub>18</sub>. В качестве элюента использовали смесь ацетонитрила с водой в градиентном режиме (от 75 до 100% ацетонитрила). Измерения проводили при 254 нм; идентификацию осуществляли по времени выхода индивидуальных полиаренов, полученных из лаборатории Environmental Protection Agency (США). Пороговая чувствительность метода, определенная по антрацену, составила 0.4 нг в пике. В результате были идентифицированы следующие незамещенные полиарены: нафталин (Н), фенантрен (Ф), антрацен (А), флуорантен (ФЛ), пирен (П), трифенилен (ТР), хризен (ХР), перилен (ПЛ), бенз(а)пирен (БП), 1,12-бензперилен (БПЛ). Подробности методики описаны в [Немировская, 2004].

Определение  $C_{\text{орг}}$  в пробах взвеси и донных осадков проводили методом сухого сжигания на анализаторе АН-7529 [Люцарев, 1986]. Чувствительность метода 6 мкг углерода в пробе, точность 3–6 %.

Во взвеси концентрации АУВ изменялись в интервале 2.1–35.1, при средних величинах (в зависимости от сезона исследования) 20.7–22.5 мкг/л (табл. 1, см. Приложение). Эти концентрации не достигают ПДК для нефтяных УВ (50 мкг/л), а значения стандартного квадратичного отклонения ( $\sigma$ ) были ниже средних концентраций, что может указывать на незначительное нефтяное загрязнение вод исследуемой акватории. Поступление нефтяных загрязняющих веществ обычно приводит к увеличению дисперсности концентраций АУВ. Наиболее высокое содержание АУВ в

марте 2008 г. было установлено на полигоне в районе платформы Д-6 с максимальной величиной на ст. 6541. Анализ сезонных вариаций содержания как АУВ, так и ПАУ в толще воды Балтийского моря, проведенный ранее, указывал на наиболее интенсивное их накопление в холодное время года [Немировская, 2004; Witt, 2002]. Несомненно, это связано с существенным замедлением биodeградации УВ в осенне-зимний период, которая происходит в 20–30 раз слабее, чем летом [Коронелли и др., 1993]. Поэтому максимальные концентрации и наиболее резкие их колебания в воде приурочены именно к зимнему периоду. В то же время уровни липидов оставались практически неизменными в разные сезоны [Corner, 1978]. Меньший разброс данных летом может быть обусловлен большей степенью трансформации АУВ при повышении температуры. Примечательно, что десятилетний мониторинг в районе российского шельфа Юго-Восточной Балтики установил уменьшение концентраций УВ в растворенном состоянии в последние годы. Их средний уровень в придонных водах с 2006 по 2008 г. снизился с 50 до 10 мкг/л (согласно данным, полученным флуоресцентным методом [Информационный бюллетень, 2008]).

Распределение  $C_{\text{орг}}$ , липидов и АУВ контролируется содержанием взвеси, так как существуют связи между этими параметрами. В частности, в марте 2008 г. они составили:  $r(\text{вз.} - \text{лип.}) = 0.84$ ;  $r(\text{вз.} - C_{\text{орг}}) = 0.85$ ;  $r(\text{вз.} - \text{АУВ}) = 0.69$ ,  $r(C_{\text{орг}} - \text{УВ}) = 0.54$  ( $n = 17$ ), что может свидетельствовать о природном биогенном генезисе этих органических соединений или о существенной степени трансформации АУВ. Уменьшение коэффициентов корреляции между взвесью,  $C_{\text{орг}}$  и АУВ, скорее всего, обусловлено разным генезисом АУВ.

С глубиной содержание АУВ на большинстве станций уменьшалось. Для  $C_{\text{орг}}$  это выражено в большей степени, чем для АУВ, поэтому в придонных водах происходило увеличение их концентраций в составе  $C_{\text{орг}}$  (рис. 2, см. Приложение). В частности, летом 2009 г. в поверхностных водах содержание АУВ колебалось в интервале 29–69 мкг/мг  $C_{\text{орг}}$ , а в придонных – в интервале 92–500 мкг/мг  $C_{\text{орг}}$ . Это обусловлено большей устойчивостью АУВ по сравнению с другими классами органического вещества (ОВ) – белками, углеводами и др., а также возможным поступлением гидрофобных УВ при взмучивании донных осадков и образовании нефелоидного слоя. В составе взвеси в большинстве случаев также происходило увеличение концентраций АУВ с глубиной, что может быть связано с ресуспензированием УВ из донных осадков, так как существование

термоклина на глубине 20–30 м [Обзор..., 2009] мешает вертикальному перемешиванию водных масс. Увеличение концентраций АУВ на ст. 6536 в составе  $C_{\text{орг}}$  на горизонте 106 м по сравнению с вышележащим горизонтом подтверждает это предположение.

Содержание ПАУ во взвеси находилось на грани чувствительности метода их определения. В их составе идентифицирован, в основном, фенантрен, имеющий природное происхождение. Бенз(а)пирен обнаружен в следовых концентрациях.

Исследованные донные осадки, в основном, относятся к светло-коричневым тонкозернистым пескам с большим количеством мелкой гальки (таблицы 2 и 3, см. Приложение). Во многих пробах визуально были отмечены линзы черного цвета. Летом 2008 г. (табл. 2) концентрации  $C_{\text{орг}}$  в этих песчанистых осадках были сопоставимы с чувствительностью метода их определения (0.01%). В то же время в алевритопелитовых илах станций 6530, 6531, 6536 и 6537 с влажностью 61.4–71.9%, содержание  $C_{\text{орг}}$  достигало величин, характерных для сапропелевых илов (3.6–5.3%). Дифференциация осадочного материала в зонах повышенной гидродинамической активности приводит к тому, что при понижении дна происходит образование илистых отложений с высоким содержанием ОВ.

В донных осадках концентрации органических соединений в значительной степени зависят от степени их дисперсности [Лисицын, 2003; Немировская, 2004]. Илистые отложения (особенно при доминировании фракции <0.1 мм) легко поглощают органические соединения, в том числе и загрязняющие вещества, из водной толщи со взвесью. Действительно, согласно данным, полученным в 2008 г., наиболее высокие концентрации установлены в алевритопелитовых илах станций 6530 и 6536 (750 и 860 мкг/г соответственно, табл. 2). Однако в составе  $C_{\text{орг}}$  доля АУВ оказалась низкой – 0.01–0.49% (табл. 3). Ранее в центральных районах Балтийского моря доля АУВ в составе  $C_{\text{орг}}$  осадков лишь незначительно превышала 1% [Немировская, 2004].

В непосредственной близости от платформы Д-6 в песчанистых осадках концентрации АУВ летом 2008 г. достигали высоких величин: максимально на ст. 6541 – 480 мкг/г (табл. 2). При этом в составе  $C_{\text{орг}}$  доля АУВ достигала 83%, то есть ОВ осадков состояло практически из АУВ. Здесь в коричневатом мелкозернистом песке были отмечены черные линзы. На четырех близлежащих от платформы Д-6 станциях средняя концентрация составила 128.5 мкг/г ( $\sigma = 167.9$ ), а на периферии полигона – почти в 8 раз

меньше – 16.3 мкг/г, с меньшим разбросом данных –  $\sigma = 7.7$  мкг/г,  $n = 8$  (табл. 3). Такая изменчивость концентраций на сравнительно небольшой площади, в осадках одного литологического типа, скорее всего, обусловлена существованием дополнительного источника АУВ.

Концентрации АУВ до 10 мкг/г в песчаных осадках и до 100 мкг/г в илистых считаются минимальными, при которых биологические эффекты отсутствуют или не проявляются в виде реакций морских организмов [Галимов и др., 2006; Bouloubassi, Saliot, 1993; Tolosa et al., 2004]. В исследованной нами акватории Балтийского моря летом 2008 г. на некоторых станциях (6530, 6538, 6552, 6553, 6556) концентрации АУВ соответствовали этому фоновому уровню, как в пересчете на сухую массу, так и в составе ОВ. За пределами полигона в районе платформы Д-6 повышенные их концентрации установлены в прибрежных песчаных осадках станций 6554, 6557 и 6558. Здесь наблюдалось превышение фона в 5–46 раз, что, скорее всего, связано с загрязнением акватории вследствие интенсивного судоходства. В частности, в осадке ст. 6530 доля УВ составила 1.4%, а на ст. 6536–1.79% (табл. 2). Скопление нефтяных пленок, согласно авианаблюдениям, происходило в наиболее судоходных районах. Частота их встречаемости повышена в припортовых акваториях [Обзор..., 2009]. В 2008 г. ни одного нефтяного пятна вблизи платформы Д-6 и трассы подводного трубопровода обнаружено не было. Основными источниками нефтяного загрязнения оставались суда.

Летом 2009 г. в песчаных отложениях с примесью гравия и гальки концентрации АУВ изменялись в интервале 1.7–60 мкг/г, а  $C_{\text{орг}}$  – в интервале 0.003–0.165% (табл. 3; рис. 3, см. Приложение). В пелитовых илах темно-серого цвета станций 7403 и 7419–7422 содержание  $C_{\text{орг}}$ , как и летом 2008 г., увеличивалось до 4.136%, а АУВ – до 325.8 мкг/г. При этом, так же как и ранее, в песчаных осадках при сравнительно низких концентрациях АУВ их доля в составе  $C_{\text{орг}}$  (в среднем 10.7%) оказалась значительно выше (в среднем в 28 раз), чем в илистых осадках, – 0.38%.

За исключением осадка ст. 7408 (песок мелкозернистый с раковинами), расположенной в районе нефтепровода, с повышенной концентрацией АУВ и довольно низким их содержанием в составе  $C_{\text{орг}}$  (0.74%), исследованные нами летом 2009 г. песчаные осадки можно разделить на две группы. К первой относятся осадки станций 7405, 7406 и 7416–7418 с довольно низкими концентрациями АУВ ( $< 10$  мкг/г) и низкой

их долей в составе  $C_{орг}$  ( $< 2\%$ ). Эти отложения можно считать относительно «чистыми», так как концентрации АУВ в них ниже фонового уровня. Ко второй группе относятся осадки станций 7404, 7407–7410, 7414, 7415, где наблюдались превышение углеводородного фона в 1.5–12 раз и повышенная доля УВ в составе  $C_{орг}$ . В частности, в осадке ст. 7404 (песок среднезернистый с мелкой и крупной галькой), расположенной в пределах платформы Д-6, содержание УВ было довольно низким в пересчете на сухую массу (12.5 мкг/г), но в составе  $C_{орг}$  их доля повышалась до 14.3% (рис. 3). На ст. 7414 (песок разнозернистый несортированный с гравием и галькой), расположенной в зоне геоакустической аномалии, доля АУВ увеличилась до 74.4%.

Состав алканов осадков также указывал на разный генезис АУВ (табл. 4, см. Приложение). В районе платформы Д-6 в их составе отсутствовали низкомолекулярные соединения до  $n-C_{17}$  и нафтоароматический «горб», максимум приурочен к гомологам  $n-C_{22}-C_{24}$ . Монотонное распределение алканов при низкой величине СРІ (отношение нечетных к четным гомологам в высокомолекулярной области) свидетельствует об их нефтяном происхождении (рис. 4а). Примечательно, что и во взвеси в этом районе (ст. 6541) установлены наиболее высокие концентрации АУВ, особенно в марте 2008 г. (до 36 мкг/л), что может быть обусловлено накоплением УВ в зимний период. При низких температурах скорость микробного разложения УВ снижается [Ильинский, Семенов, 2001].

За пределами полигона платформы Д-6 на отдельных прибрежных станциях в составе АУВ осадков также доминировали нефтяные алканы. При этом максимумы в хроматограммах совпадали и были приурочены к  $n-C_{23}$  (рис. 4), что может указывать на близкую природу этих нефтяных АУВ. В осадках станций 7409, 7410, 7421, и особенно на ст. 7422, в высокомолекулярной области превалировали нечетные алканы, а значения СРІ увеличивались до 2.4, то есть в составе АУВ доминировали терригенные соединения (табл. 3).

Близкие результаты по составу АУВ были получены в районах с постоянным поступлением загрязняющих веществ. В частности, в осадках дельты Северной Двины во время весеннего паводка [Немировская, 2007] и в осадках северного шельфа Каспийского моря во время летней межени [Немировская, Бреховских, 2008] в составе алканов доминировали не нефтяные, а терригенные соединения и величины СРІ также превышали



1 (максимально – 6.97). Обусловлено это быстрой трансформацией алканов [Wang, Fingas, 2003], которые менее устойчивы, чем ПАУ.

Низкотемпературный максимум при  $n$ -C<sub>16</sub>–C<sub>17</sub> (рис. 4б), характерный для алканов фитопланктона [Corner, 1978; Tolosa et al., 2004], свидетельствует о включении в их состав автохтонных органических соединений. Возможно, это связано также с влиянием нефтяных УВ, которые при небольших концентрациях могут способствовать интенсификации биохимических процессов, приводящих к образованию в море биогенных УВ [Немировская, 2004; Corner, 1978]. Наиболее характерно их образование в нефтегазоносных акваториях, где происходит флюидное просачивание со дна.

В противоположность алифатическим УВ, содержание ПАУ в донных осадках полигона оказалось довольно низким и изменялось летом 2008 г. в интервале 4–76 нг/г, а летом 2009 г. – в интервале 0.1–7.3 нг/г. Обусловлено это различной природой этих углеводородных классов. ПАУ являются микрокомпонентами ОБ, и в нефтях их содержание значительно ниже, чем АУВ [Петров, 1984]. Основным источником ПАУ – аэрозольные выпадения из атмосферы [Ровинский и др., 1988; Oil in the sea, 2003]. Однако на ст. 6548 концентрации ПАУ повышены, а в их составе доминировал нафталин, что также подтверждает нефтяное происхождение УВ (рис. 5а, см. Приложение). Нафталин – наиболее летучий арен, который легко разлагается в воде и в составе ПАУ донных осадков обычно относится к минорным компонентам, особенно летом [Немировская, Бреховских, 2008; Tolosa et al., 2004]. Видимо, поэтому в остальных пробах его содержание низкое. Из-за высоких концентраций флуорантена и пирена и низкого значения отношения ФЛ/П, которое в большинстве проб <0.5, можно было предположить формирование состава ПАУ под влиянием пирогенных процессов (поступление от промышленных объектов береговой зоны) [Page et al., 1999; Tolosa et al., 2004]. Летом 2009 г., несмотря на более низкие концентрации ПАУ, в их составе на отдельных станциях также была повышена доля нафталина (рис. 5б), как в районе платформы Д-6 (ст. 7404), так и в прибрежном районе (ст. 7324). При этом на ст. 7404 отношение Н/Ф достигало максимальной величины (1.8), а на ст. 7419 при терригенном генезисе алканов – минимальной величины (0.24). Максимальное значение отношения ФЛ/П (23.2), свидетельствующее об отсутствии непосредственных пирогенных поступлений [Немировская, Бреховских, 2008], также зафиксировано на ст. 7419. В противоположность

этому, на станциях 7404 и 7324 отношение ФЛ/П (1.2–1.1) указывает на загрязнение осадков продуктами горения.

Несмотря на преимущественно нефтяной генезис УВ в осадках, судить об их происхождении довольно сложно, так как с загрязнением поступают нефтепродукты различного состава. В морской среде происходит их быстрая трансформация при седиментации в пограничном слое вода – дно и в поверхностном слое донных осадков [Немировская, 2004]. Кроме того, в этом районе возможно просачивание УВ с флюидными потоками из осадочной толщи, так как здесь были зафиксированы зоны активизации геодинамических процессов [Информационный бюллетень, 2008; Немировская, 2004]. Эти потоки сосредоточены в районах, где распространены нефтегазовые бассейны, и локализованы в акваториях месторождений, составляющих не более 10–15% от общей площади Мирового океана [Пиковский и др., 1987; Simoneit, Schoel, 1995; Natural..., 2002; Oil in the sea, 2003]. В частности, в проливе Санта-Барбара (Калифорния, США) на участке протяженностью около 1.5 км ежедневный поток УВ оценивается в 10–15 т в день [Spies et al., 1980]. Столь большое поступление УВ обусловлено небольшими глубинами залегания нефтеносных пластов, благоприятной тектонической и литологической ситуацией. Например, в Мексиканском заливе выходы нефти связаны с диапирами соли (отложений триаса и юры с глубиной залегания 6–9 км), а глубина залегания купола не превышает 200 м [Jeeffrey, 1980]. В осадках этого района были обнаружены, так же как на полигоне Д-6, полужидкие нефтяные комки в поверхностном слое и их прослойки в вертикальном разрезе до 2 м.

Сведения о составе и фоновых концентрациях этих просачивающихся УВ довольно противоречивы. Предполагается существование нескольких типов систем, в которых может происходить просачивание УВ из толщи осадков [Simoneit, Schoel, 1995; Spies et al., 1980]. Обычно просачивается нефть с низкой температурой застывания, и в ее составе обнаружены биогенные УВ [Arctic..., 2007].

Ранее в донных осадках юго-восточной части Балтийского моря в пределах газотурбированных акустических аномальных участков был встречен состав УВ в донных осадках, который, как и в районе платформы Д-6, характеризовался проявлением гомологов нефтяного ряда [Немировская, 2004]. В составе алканов осадков значения СРІ изменялись от 1.03 до 1.06 с максимумом в интервале C<sub>24</sub>–C<sub>27</sub>. Низкомолекулярные

гомологи составляли лишь 0.1–1.1% от суммы алканов, а нафтено-ароматический «горб» практически отсутствовал. Подобный состав УВ отмечали на отдельных станциях в осадочной толще на глубине 16–19 см, в то время как в поверхностном слое (горизонт 0–3 см) УВ были представлены смешанным типом ОВ. Идентичная группа n-алканов при ничтожном содержании «горба» была также обнаружена на нескольких станциях в воде придонного горизонта и в поверхностном микрослое в районе Клайпеды, в южной части Куршского залива [Немировская, 2004], а иногда и в смоляных комках, отобранных на пляжах Самбийского п-ова [Немировская и др., 2009]. Первоначально в качестве источников этих алканов с СРІ~1 рассматривали продукты бактериального синтеза. Однако попытка интерпретировать таким образом состав алканов приводит к большим сомнениям применительно к водной взвеси и, особенно, к смоляным комкам. Поиски связи между нетипичными УВ и антропогенными соединениями также не увенчались успехом. Поступление нефтепродуктов подобного состава в глубоководные осадки противоречит общей тенденции трансформации УВ при седиментогенезе, а переход загрязняющих веществ на глубину 20 см в алевритопелитовый ил в условиях выделения флюидных потоков маловероятен. Это позволило рассматривать исследованные районы как возможные места естественного просачивания нефти со дна Балтики. Примечательно, что подобный состав УВ был встречен в воде и донных осадках в районах нефтегазовых месторождений северо-восточной части о-ва Сахалин [Немировская, 2004]. Механизм столь глубоких изменений УВ остается пока неизвестным, так как их состав принципиально не соответствует составу добываемых в этих районах нефтей. Представляется возможным существование природной дистилляции (фракционирования) нефти, при которой низкомолекулярные компоненты выносятся в придонную воду, а на горизонтах донных осадков с резким изменением Eh, как это наблюдается в осадочной толще в районе флюидов, происходит избирательное накопление высокомолекулярных алканов.

Известно, что в районах, где возможны потоки нефти со дна, скорость их просачивания сильно меняется во времени и в пространстве [Патин, 2009]. Возможно, с этим связано уменьшение концентраций АУВ в осадках в 2009 г. по сравнению с 2008 г. (табл. 3). В зависимости от условий в нефтегазоносных горизонтах и геологических структурах под морским дном сипы могут активизироваться, на время прекращать свою

активность либо вовсе исчезать, а затем появляться вновь. Кроме того, наблюдения, регулярно проводившиеся в этом районе Балтийского моря, показали, что на глубинах менее 50 м состав осадков отличался от съемки к съемке, так как в разные сезоны года и при различном ветре гидродинамические условия придонного слоя заметно менялись [Обзор..., 2005].

Примечательно, что на пляжах Самбийского п-ова, вблизи месторождения Кравцовское, летом 2008 г. были обнаружены смоляные комки [Немировская и др., 2009; Обзор..., 2009]. Выброс нефтепродуктов произошел после 5-балльного мартовского шторма северо-восточного направления. Так, 19 марта оказался загрязненным участок пляжа Куршской косы на расстоянии 20–38 м от уреза воды [Обзор..., 2009]. Ширина полосы загрязнения варьировалась от 0.2 до 0.5 м, содержание песчано-мазутной смеси – от 0.097 до 0.01 кг/пог. м, а общая ее масса составила 550 кг. В июле 2008 г. загрязнение морских пляжей Куршской косы отмечалось на протяжении 21.6 км, от 22-го км косы до границы с Литвой. Вдоль берега нефтемазутная смесь прослеживалась сплошной полосой (содержание – 0.003–0.01 кг/пог. м, общая масса – свыше 140 кг) шириной 0.5–1.0 м на расстоянии 3–4 м от уреза воды.

У мыса Таран летом 2008 г. встречались как «нефтяные россыпи» – небольшие выветренные комки в зоне заплеска, – так и отдельные лепешки по всей ширине пляжа [Немировская и др., 2009]. С удалением вглубь пляжа агрегаты были более крупные. На абразионных сильно и умеренно разрушаемых участках пляжей агрегатами был загрязнен лишь поверхностный слой (0–5, реже 0–10 см). На этих участках побережья агрегаты, выброшенные на берег, под влиянием береговых и ветровых течений переносились на аккумулятивные участки и здесь в зоне активной волновой деятельности ложились прослойками. Наиболее высокая концентрация была установлена в районе дюны Эфа, где на 80-метровом участке пляжа около авандюны (35 м от уреза воды) за один день было собрано 2.5 кг агрегатов, т.е. 31.2 г/пог. м. Агрегаты на берегу перемешивались с песком или повторно смывались на дно шельфа последующими штормами. Видимо, поэтому летом 2009 г. агрегаты на пляжах обнаружены не были.

Однако, несмотря на изменчивость концентраций УВ в донных осадках, повышенная доля АУВ в составе  $C_{орг}$  в 2008 и 2009 гг. установлена вблизи платформы Д-6 и в области геоакустических аномалий.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Содержание АУВ в фильтрационной взвеси в районе месторождения Кравцовское в 2008–2009 гг. изменялось в интервале 1.1–35.5 мкг/л и не достигало величины ПДК для нефтяных УВ. Повышенные концентрации в придонном горизонте связаны с ресуспензированием АУВ из донных осадков. ПАУ обнаружены в следовых концентрациях, и в их составе доминировал фенантрен.

Илистые осадки отличались повышенными концентрациями УВ по сравнению с песчанистыми, так как тонкодисперсные осадки содержат больше органических соединений. Однако доля АУВ в составе  $C_{орг}$  в песчанистых осадках оказалась значительно выше (до 83%), чем в илистых (<1%), что обусловлено пассивной сорбцией гидрофобных соединений из воды в мелководных районах [Немировская, 2004]. В составе алканов и ПАУ в большинстве проб в районе платформы Д-6 доминировали нефтяные УВ.

Высокие концентрации УВ в песчанистых донных осадках в районе платформы Д-6, как в пересчете на сухой вес, так и в составе  $C_{орг}$ , при фоновых уровнях в воде могут быть обусловлены их поступлением из осадочной толщи. Поэтому в качестве основных источников УВ в донных осадках этого района, наряду с нефтяным загрязнением, можно рассматривать природные флюидные потоки со дна. Этот вывод подтверждает также отсутствие нефтяных пленок в районе платформы Д-6.

Работа выполнена при финансовой поддержке ООО «ЛУКОЙЛ-КМН», РФФИ (гранты 08-05-00094а; 09-05-13510-офи\_ц), Президиума РАН (Программа №20), Совета по грантам Президента РФ и государственной поддержке ведущих научных школ (НШ 2236.2006.5), Отделения наук о Земле РАН (проект «Наночастицы во внутренних и внешних сферах Земли»).

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Вернадский В.И.* Проблемы биогеохимии. М.: Наука, 1980. 256 с. (Тр. Биогеохим. лаб.; т. 16).
2. *Воробьев В.Л., Акимов В.А., Соколов Ю.И.* Предупреждение и ликвидация аварийных разливов нефти и нефтепродуктов. М.: Ин-октаво, 2005. 368 с.

3. Галимов Э.М., Кодина Л.А., Степанец О.В. Биогеохимия и проблемы радиоактивного загрязнения морей России (на примере Карского моря) // Фундаментальные исследования океанов и морей. М., 2006. Т. 2. С. 440–465.
4. Ильинский В.В., Семенов М.Н. Распространение и активность углеводородоокисляющих бактерий в Карском и Белом морях // Опыт системных океанологических исследований в Арктике. М., 2001. С. 364–375.
5. Информационный бюллетень №10. Состояние геологической среды прибрежно-шельфовой зоны Баренцева, Белого и Балтийского морей. СПб., 2008. 51 с.
6. Коронелли Т.В., Ильинский В.В., Семенов М.Н. Нефтяное загрязнение и стабильность морских экосистем // Экология. 1993. № 4. С. 78–80.
7. Лисицын А.П. Развитие нового направления в океанологии и прогноз загрязнения морских бассейнов // Актуальные проблемы океанологии. М., 2003. С. 503–556.
8. Люцарев С.В. Определение органического углерода в морских донных отложениях методом сухого сжигания // Океанология. 1986. Т. 26, вып. 4. С. 704–708.
9. Методические указания. Определение загрязняющих веществ в пробах морских донных отложений. РД 52.10.556-95. М.: Гидрометеиздат, 1996. С. 18–26.
10. Методы исследования органического вещества в океане. М.: Наука, 1980. 343 с.
11. Немировская И.А. Углеводороды в воде, взвесах, сестоне и донных осадках Белого моря в конце летнего периода // Водные ресурсы. 2009. Т. 36, № 1. С. 64–75.
12. Немировская И.А. Углеводороды в океане (снег—лед—вода—взвесь—донные осадки). М.: Науч. мир, 2004. 328 с.
13. Немировская И.А. Углеводороды донных осадков эстуария Северной Двины // Водные ресурсы. 2007. Т. 34, № 5. С. 699–706.
14. Немировская И.А., Бреховских В.Ф. Генезис углеводородов во взвеси и донных осадках северного шельфа Каспийского моря // Океанология. 2008. Т.48, № 1. С. 48–58.

15. *Немировская И.А., Булычева Е.В., Верховская З.И.* Нефтяные агрегаты в прибрежных морских районах // Литодинамика донной контактной зоны океана. М., 2009. С. 116–118.
16. Обзор результатов мониторинга морского нефтяного месторождения «Кравцовское» (Д-6) Калининград: ООО «ЛУКОЙЛ-Калининградморнефть». 2005. 48 с.
17. Обзор результатов мониторинга морского нефтяного месторождения «Кравцовское» (Д-6). Калининград: ООО «ЛУКОЙЛ-Калининградморнефть», 2009. 51 с.
18. *Патин С.А.* Нефтяные разливы и их воздействие на морскую среду и биоресурсы. М.: ВНИРО, 2009. 507 с.
19. *Петров Ал. А.* Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 263 с.
20. *Пиковский Ю.И.*, Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде. М.: МГУ, 1993. 208 с.
21. *Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А.* Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 224 с.
22. АМАР (Arctic Monitoring and Assessment Programme). Oil and gas activities in the Arctic – effects and potential effects Oslo: АМАР, 2007. Chapter 4. 87 p.
23. Baltic marine environment proceedings. Helsinki Comission, 2009. № 118. 73 p.
24. *Bouloubassi I., Saliot A.* Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAN, LAB, PAH) // Oceanol. Acta. 1993. V. 16, N 2. P. 145–161.
25. *Cairns W.J.* North Sea oil and the environment. London: Elsevier, 1992. 722 p.
26. *Corner E.D.* Pollution studies with marine plankton: Pt 1 // Adv. Mar. Biol. 1978. V. 15. P. 289–380.
27. Estimates of oil entering the marine environment from sea-based activities. London: GESAMP, 2007. 96 p. (Reports and studies; N 75).
28. *Jefferrey L.M.* Petroleum residues in the marine Environment // Mar. Environ. Pollut.. 1980. V. 1. P. 163–179.

29. Oil in the sea III: Inputs, fates, and effects. Washington, D.C.: NRC, 2003. 265 p.
30. Natural oil seeps and oil spills. Santa Barbara: Energy Division, 2002. 28 p.
31. *Page D.S., Boehm P.D., Douglas G.S., Bengtson A.E., Burns A.E., Mankiewicz P.J.* Pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment human activity: a case study in Prince William sound // *Mar. Poll. Bull.* 1999. V. 38, N 4. P. 247–260.
32. *Romankevich E.A.* Geochemistry of organic matter in the ocean. Berlin; Heidelberg, N.Y.; Tokyo: Springer-Verlag, 1984. 334p.
33. *Simoneit B., Schoel M.* Carbon isotope systematic of individual hydrocarbons in hydrothermal petroleum from the Guaymas basin gulf of California // *Org. Geochim.* 1995. V. 23, N 9. P. 857–863.
34. *Spies R.V., Davis P.H., Stuermer D.H.* Ecology of a submarine petroleum seep off the California coast // *Mar. Environm. Pollut.* 1980. V. 1. P. 229–263.
35. *Tolosa I., Mora S., Sheikholeslami M.R.* et al. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian sea sediments // *Mar. Pollut. Bull.* 2004. V. 48. P. 44–60.
36. *Venkatesan M.J., Kaplan I.R.* The lipid geochemistry of Antarctic marine sediments: Bransfield strait // *Mar. Chem.* 1987. V. 21. P. 347–375.
37. *Wang Z., Fingas M.F.* Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques // *Mar. Pollut. Bull.* 2003. V. 47. P. 423–452.
38. *Witt G.* Occurrence and transport of polycyclic aromatic hydrocarbons in the water bodies of the Baltic sea // *Mar. Chem.* 2002. V. 79. P. 49–66



ПРИЛОЖЕНИЕ

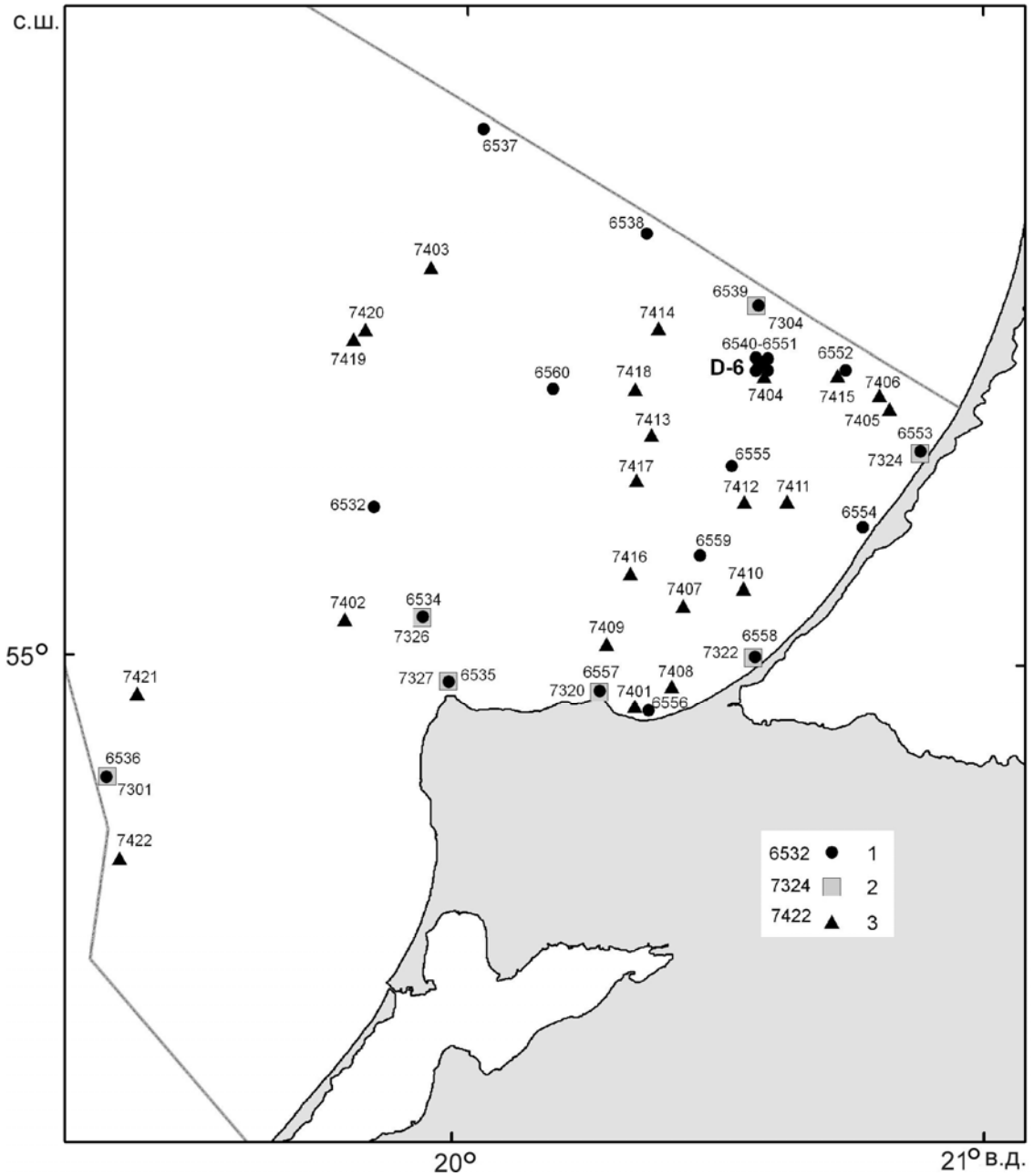


Рис. 1. Схема отбора проб донных осадков летом 2008 г., 95-й рейс НИС «Профессор Штокман» (1) и летом 2009 г., 73-й и 74-й рейсы НИС «Шельф» (2, 3 соответственно)

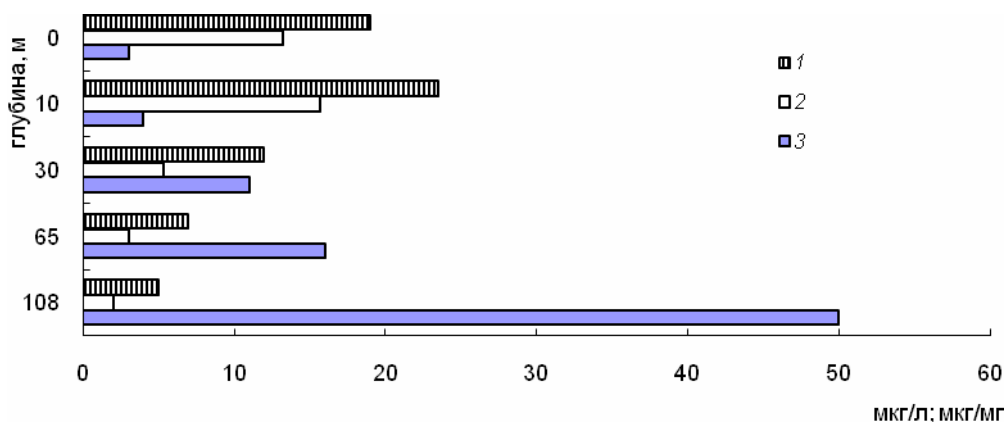


Рис. 2. Изменение концентраций органических соединений в фильтрационной взвеси на ст. 6536

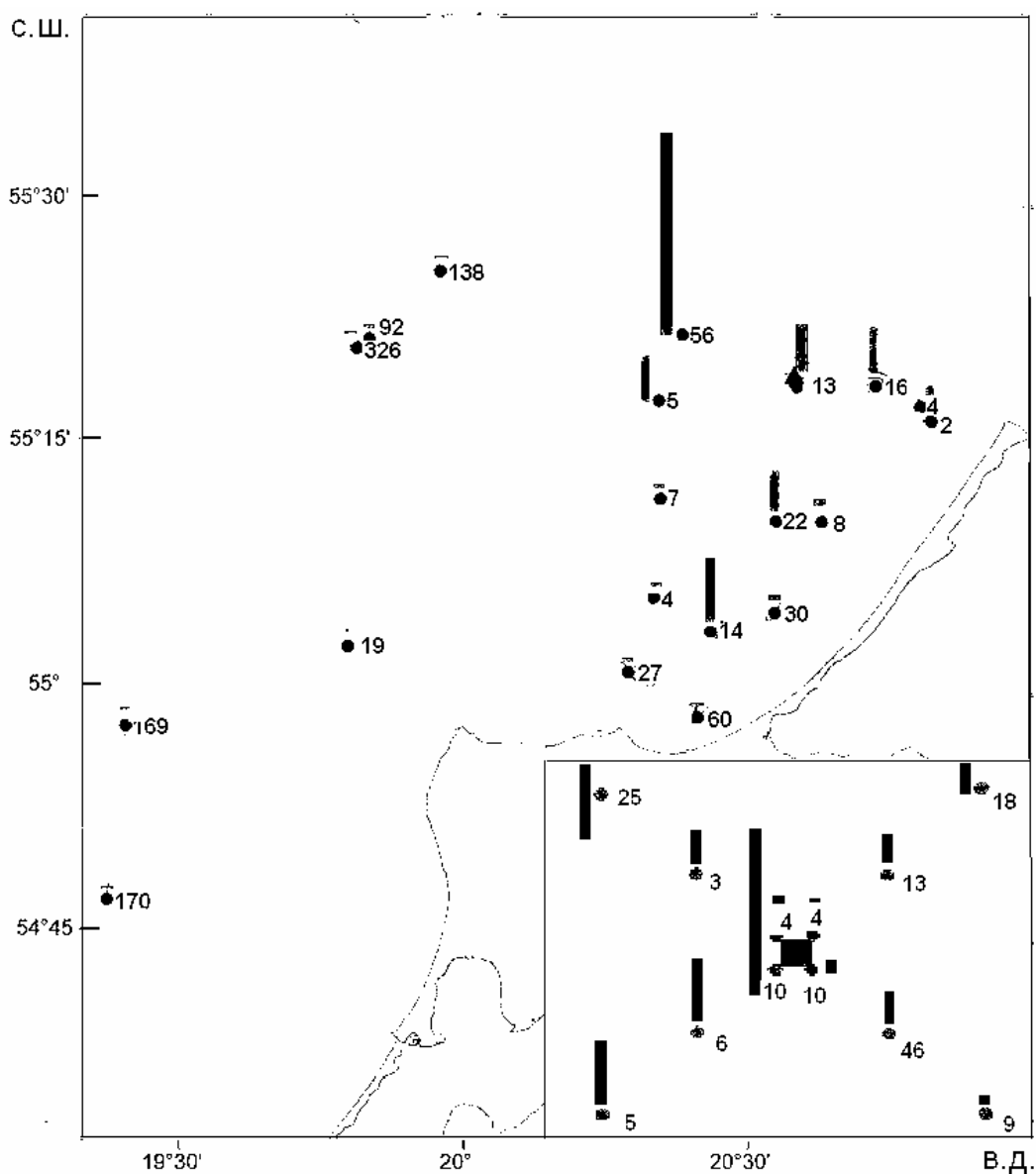


Рис. 3. Содержание УВ в поверхностном слое донных осадков летом 2009 г. Цифры внизу – мкг/г; столбцы – в составе  $C_{орг}$ , %.

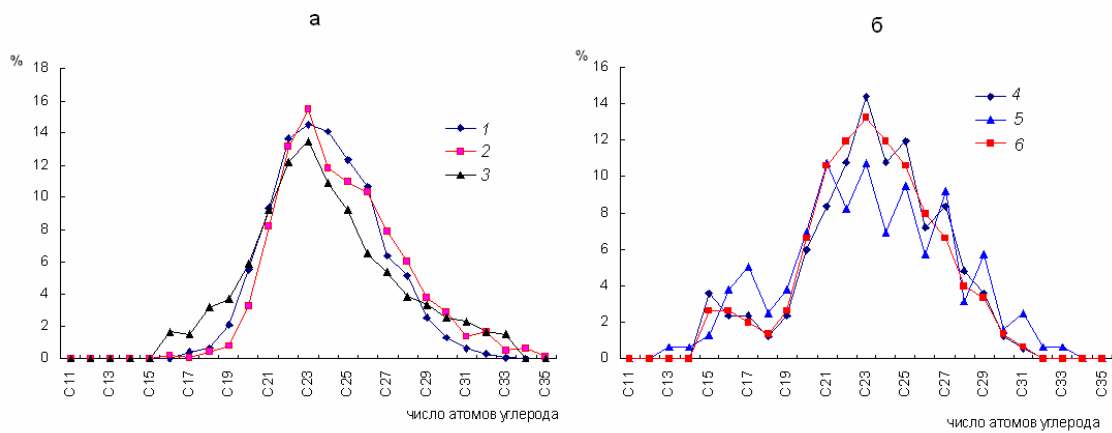


Рис. 4. Состав алканов, выделенных из донных осадков: *а* – лето 2008 г., *б* – лето 2009 г.; 1 – ст. 6541, 2 – ст. 6549, 3 – ст. 6536, 4 – ст. 7410, 5 – ст. 7422, 6 – ст. 7404. Расположение станций приведено на рис. 1

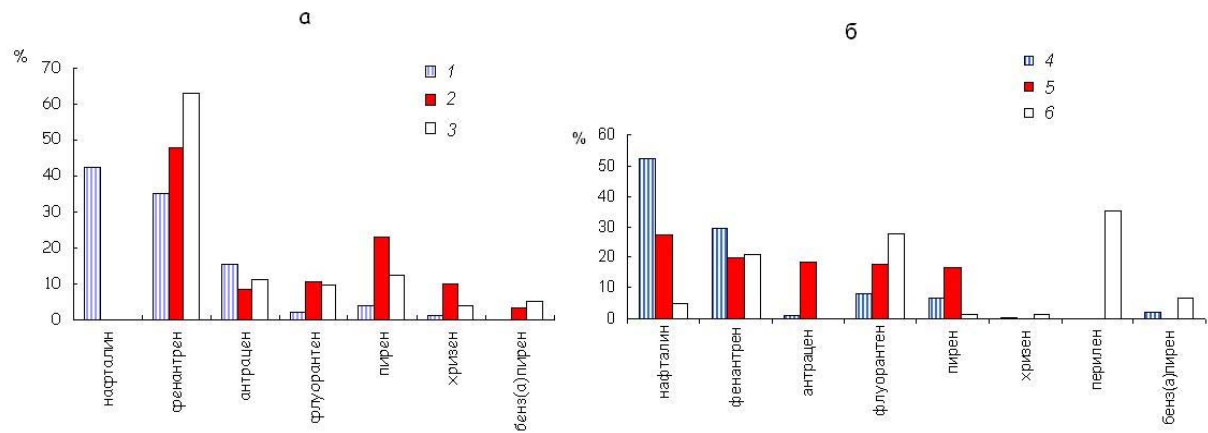


Рис. 5. Состав ПАУ донных осадков: *а* – лето 2008 г., *б* – лето 2009 г.; 1 – ст. 6541, 2 – ст. 6530, 3 – ст. 6536, 4 – ст. 7324, 5 – ст. 7404, 6 – ст. 7422. Расположение станций приведено на рис. 1

Таблица 1

**Содержание АУВ (мкг/л) в фильтрационной взвеси  
в различные сезоны**

Сезон	Интервал	Средняя Концентра ция	Стандартное отклонение ( $\sigma$ )
2008 г.			
Весна	2.1–35.5	20.7	15.7
Лето	1.1–25.5	21.5	10.5
Осень	9.8–29.2	22.3	13.5
2009 г.			
Лето	12.0–33.2	22.5	9.5

Таблица 2

**Содержание органических соединений в донных осадках, лето 2008 г.**

Станция	Координаты с.ш. в.д.	Глубина, м	Описание осадка	Влажность, %	C <sub>орг</sub> , %	АУВ, мкг/г	ПАУ, нг/г
1	2	3	4	5	6	7	8
6551*/1л**	55°25,0' 20°33,7'	27	Песок светло-коричневый мелко-среднезернистый	15.84	0.010	14.5	5.3
6547/2л	55°19,875' 20°34,151'	29	Песок светло-серовато-коричневый мелко-зернистый	15.13	0.010	12.61	6.4
6543/3л	55°19,727' 20°34,375'	27	Песок светло-коричневый тонкозернистый	16.32	0.010	40.99	6.0
6542/4л	55°19,751' 20°34,515'	27	Песок коричневатый тонкозернистый	16.7	0.010	23.6	10.3
6548/5л	55°19,882' 20°34,816'	27	Песок светло-коричневый мелкозернистый	16.9	0.010	14.56	6.0
6540/6л	55°20,077' 20°35,167'	28	Песок тонкозернистый с черными линзами	16.18	0.010	13.96	-

6549/7л	°19,323' 20°35,211'	29	Песок светло-коричневый мелкозернистый с галькой	11.20	0.010	5.74	3.0
6545/8л	55°19,504' 20°34,768'	27	Песок светло-коричневый мелкозернистый	8.78	0.010	74.43	4.0
6541/9л	55°19,638' 20°34,599'	27	Песок коричневатый тонко-мелкозернистый отмечены черные линзы	12.36	0.050	480.01	24.4
6544/10л	55°19,621' 20°34,368'	26	Песок светло-коричневый тонкозернистый	12.65	0.010	40.99	6.0
6546/11л	55°19,503' 20°34,100'	27	Песок коричневатосерый тонкозернистый	15.47	0.010	70.51	30.0
6550/12л	55°19,276' 20°33,807'	26	Галька с некоторым количеством мелко-среднезернистого песка	9.26	0.010	28.98	2.60
6535/1	54°58,710' 19°58,910'	14	Песок средне-крупнозернистый с мелкой галькой	7.92	0.050	24.02	17.7
6557/3	54°58,208' 20°16,186'	10	Песок коричневатый среднезернистый с линзами черного цвета	12.34	0.050	240.02	76.2
6556/4	54°56,936' 20°21,782'	8	Песок коричневатый средне- и крупнозернистый	10.3	0.010	14.72	2.60
6558/5	55°00,523' 20°33,933'	8	Песок светло-серого цвета, тонкозернистый, на поверхности пятна черного цвета	18.17	0.050	83.96	6.2
6553/7	55°14,025' 20°52,806'	8	Песок светло-серовато-коричневый тонкозернистый с редкими линзами черного цвета	20.51	0.010	16.23	21.3
6552/9	55°19,334' 20°44,159'	23	Песок светло-серовато-коричневый тонкозернистый	12.34	0.010	15.72	3.9
6539/10	55°23,533' 20°34,054'	33	Песок коричневатый среднезернистый с	9.82	0.010	43.58	3.5

6538/11	55°28,215' 20°21,065'	44	галькой и валунами Песок средне-, и крупнозернистый коричневатый с	7.53	0.01	6.60	11.0
6537/12	55°34,985' 20°02,037'	79	галькой и валунами Пелит серый желеподобный	65.08	4.313	286.11	20.1
6530/13	54°22,60' 19°52,05'	90	с легким запахом H <sub>2</sub> S Темно-серый алевропелит студнеподобный с запахом H <sub>2</sub> S	75.53	5.260	859.9	76.2
6532/14	55°10,01' 19°50,02'	67	Серая глина с песком и галькой	61.42	3.591	303.27	40.8
6534/15	55°02,92' 19° 55,82	48	Песок мелкозернистый коричневатый	14.06	0.010	48.06	10.4
6560/16	55°07,093' 20°27,542'	47	Песок разнозернистый с примесью алевропелита и линзами черного цвета	14.25	0.044	222.75	7.4
6555/17	55°12,997' 20°31,127'	25	Песок светло- коричневато-серый тонкозернистый	15.87	0.010	19.85	10.9
6559/18	55°07,093' 20°27,542'	27	Песок коричневатого- серый с отдельными линзами черного цвета	17.94	0.010	12.08	10.7
6536/22	54°51,996' 19°20,031'	108	Темно-серый алевропелит с линзами, черными и серыми слоями	71.94	3.909	736.93	43.2

\* нумерация судовая; \*\* нумерация ООО «ЛУКОЙЛ-Калининградморнефть».

Таблица 3.

## Результаты анализа АУВ в донных осадках

Местоположение	Количество проб	Интервал	Средняя концентрация	Стандартное отклонение ( $\sigma$ )	% от $C_{орг}$
2008 г., 95-й рейс НИС «Профессор Штокман»					
Песчанистые осадки					
На полигоне Д-6	12	3–480	62.4	70.9	3.3–82.6
Вблизи платформы на полигоне	4	24–480	128	168	20.3–82.6
В удалении от платформы на полигоне	8	3–61	16	8	4.9–60.6
Прибрежные					
Все осадки вне полигона Д-6	5	15–240	76	68	12.7–44.2
	11	9–240	65	65	7.4–44.2
Илистые осадки	4	286–870	547	252	0.57–1.62
2009 г., 73-й и 74-й рейсы НИС «Шельф»					
Песчанистые осадки					
На полигоне Д-6	13*	3–56	16	12	2.7–50.0
Вне полигона Д-6	16	2–100	22	18	0.5–19.5
Илистые осадки	5	92–326	177	88.3	0.19–0.70

\*учитывали содержание на ст. 7414 в зоне геоакустической аномалии.

Таблица 4

## Состав алканов донных осадков

Станция	изо-C <sub>19</sub> /	н-C <sub>17</sub> /	н-C <sub>18</sub> /	СРІ			∑C <sub>(12-24)</sub> /
	изо-C <sub>20</sub>	изо-C <sub>19</sub>	изо-C <sub>20</sub>	∑нч/∑ч*	(C <sub>12-24</sub> )	(C <sub>25-35</sub> )	∑C <sub>(25-35)</sub>
2008 г.							
6536	0	-	1.46	1.03	0.83	1.49	1.70
6537	0.	-	1.00	1.05	0.75	1.39	0.84
6549	1.04	0.75	4.13	0.90	0.73	1.22	1.46
6551	-	2.20	-	0.95	0.78	1.27	1.53
6557	0	-	1.00	2.42	1.31	3.81	0.60
6560	0.44	0.63	1.83	0.98	0.85	1.14	1.16
2009 г.							
7305	-	-	-	1.03	0.78	1.37	1.00
7413	0.50	2.00	1.00	0.94	0.75	1.20	1.11
7314	-	-	-	1.04	0.75	1.24	0.56
7317	-	-	-	0.95	0.68	1.24	0.83
7404	-	-	-	1.10	0.90	1.60	1.90
7409	-	-	-	1.25	0.97	1.88	1.57
7410	-	-	-	1.26	1.00	1.86	1.55
7419	0.64	1.67	0.86	1.68	1.10	2.31	0.69
7420	-	-	-	1.03	0.79	1.40	1.16
7421				1.20	0.90	1.69	1.14
7422				1.50	1.11	2.49	1.56
2008 г., нефтяные агрегаты на пляже							
110	0.33	4.00	1.67	1.05	0.87	1.91	2.00
4	0.67	3.00	2.00	0.95	0.83	1.02	2.15
1	0.80	4.50	4.00	0.80	0.90	0.84	1.90

\*∑нч/∑ч – отношение суммарных количеств нечетных и четных алканов.

\*\*Прочерк означает, что алкан не обнаружен.