

## ОРГАНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДОННЫХ ОСАДКОВ В РАЙОНАХ НЕФТЕДОБЫЧИ (НА ПРИМЕРЕ ШЕЛЬФОВОЙ ЗОНЫ о. КОЛГУЕВ, ПЕЧОРСКОЕ МОРЕ)

докт. геол.-минерал. наук В.И.ПЕТРОВА, канд. геол.-минерал. наук Г.И.БАТОВА,  
канд. геол.-минерал. наук А.В.КУРШЕВА

ВНИИОкеангеология, Санкт-Петербург, e-mail: petrovavi@mail.ru, A.Kursheva@mail.ru

*Изучены состав и содержание основных параметров органического вещества донных отложений шельфовой зоны о. Колгуев. Установлено, что в целом полученные данные соответствуют геохимическому фону прибрежно-шельфовых фаций арктического шельфа. Содержание и характер распределения ПАУ указывают на ведущую роль пирогенных источников в формировании состава углеводородной фракции ОВ. Техногенное влияние на данный момент является незначительным и локальным.*

**Ключевые слова:** органическое вещество (ОВ), углеводороды (УВ), органический углерод ( $C_{орг}$ ), карбонатный углерод ( $C_{карб}$ ), полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), ВЭЖХ.

На аквальном продолжении Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции известно семь месторождений, два из которых расположены на о. Колгуев – Песчаноозерское нефтегазоконденсатное месторождение (восточная окраина острова) и в 30 км юго-западнее – Ижимка-Таркское нефтяное месторождение. Открытие и разработка этих углеводородных залежей, сопровождающиеся проведением большого объема буровых работ, неизбежно повышают риск ухудшения состояния абиотической среды, гидробионтов и морской экосистемы в целом.

Для оценки их возможных последствий проводились комплексные исследования с целью характеристики абиотических компонентов экосистемы региона [8, 12]. В том числе определялось содержание и распределение в осадках углеводородов как возможных реперов техногенного воздействия на акваторию.

Изучение техногенного влияния на морские экосистемы базируется, как правило, на прямом определении содержаний (или концентраций) загрязняющих веществ в компонентах экосистем [4, 5, 11]. Действительно, идентификация в объектах среды веществ, не имеющих природных аналогов, так называемых ксенобиотиков (пестицидов, искусственных радионуклидов, диоксинов), однозначно свидетельствует о загрязнении. Значительно сложнее дело обстоит с веществами, природные аналоги которых широко распространены и образуют устойчивый геохимический фон. В первую очередь это касается углеводородов (УВ) как основных компонентов нефти.

Нефть и рассеянное органическое вещество (РОВ) донных осадков и пород содержат сходные по составу классы органических соединений, в том числе и УВ. Источником их в донных осадках могут служить биогенные липиды гидробионтного и терригенного генезиса [13]. Возможно также поступление УВ в поверхностные донные осадки при миграционных процессах из нижележащих толщ [15]. Присутствие в осадках преобразованных УВ нефтяного ряда может быть связано с размывом и переотложением древних осадочных толщ [3].

Таким образом, обнаружение в осадках УВ, даже в значительных количествах, не является прямым свидетельством антропогенного воздействия на акваторию.

Следовательно, при оценке техногенного загрязнения донных осадков основная задача состоит в том, чтобы:

- выявить геохимический фон исследуемого района;
- разделить фон и наложенную составляющую, если она существует;
- определить природу наложенной составляющей (техногенная, эпигенная).

Возможности решения данной задачи заложены в геохимической методологии, поскольку лишь детальные органо-геохимические исследования на уровне молекулярных структур позволяют определить источники, пути поступления и трансформации УВ донных осадков. Тем более что этому способствует сама природа углеводородных молекулярных маркеров, обладающих целым набором индикаторных функций [16]. Кроме того, только мониторинговые исследования [4], включающие систему наблюдений во времени, позволяют определить направленность происходящих в экосистеме изменений.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалом исследования послужили пробы донных осадков, отобранные в ходе экспедиционных работ НИС «Иван Петров» (2002 г.). Образцы для камеральных анализов помещали в стерильную тару и сохраняли при  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Определение содержания органического ( $C_{\text{орг}}$ ) и карбонатного ( $C_{\text{карб}}$ ) углерода проводили методом Кнопа (химическое сжигание). Суммарное содержание и групповой состав ароматических углеводородов определяли методом спектрофлуориметрии на автоматизированном приборе «Флюорат-Панорама» (НПФ «Люмэкс»), оснащенный программным комплексом обработки спектральных данных.

Аналитическая процедура изучения органической составляющей осадков (ОВ) включала: экстракцию битумоидов, определение их группового состава, хроматографическое фракционирование с выделением суммы УВ, анализ ПАУ методом ВЭЖХ.

Битумоиды из осадков (50–100 г) извлекали хлороформом в аппаратах Сокслета в течение 20 ч. Экстракт очищали от элементной серы на колонке с активированной медью, петролейным эфиром высаживали асфальтеновую фракцию. Отфильтрованный экстракт фракционировали методом восходящей препаративной хроматографии на силикагеле для выделения суммы метано-нафтеновых и ароматических углеводородов.

Анализ ПАУ проводили методом ВЭЖХ (HPLC) в режиме обращенно-фазовой хроматографии на хроматографе (колонки Separon RP-18-S  $80\times 2\text{ мм}$ ) со спектрофотометрическим детектором, а также Hewlett Packard-1100 со спектрофотометрическим диодно-матричным детектором и программным комплексом обработки аналитической информации Hewlett Packard. Хроматографические условия измерений: колонка «Vidas», градиентное элюирование (ацетонитрил–вода от 40:60 % до 0:100 за 25 мин), поток 0,75 мл/мин, температура термостата колонок  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Количественную градуировку проводили по РАН Calibration Mix (SUPELCO 47940-U), содержащей 16 индивидуальных стандартов с массовой концентрацией 10  $\mu\text{g/ml}$ . Идентификацию ПАУ проводили по временам удерживания и УФ-спектрам с использованием метода компьютерного библиотечного поиска (отклонение не более 10–20 %).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### Геохимическая характеристика ОВ донных осадков

Изученные донные отложения представлены несколькими литологическими группами. В юго-западной части шельфа о. Колгуев преобладают бескарбонатные ( $C_{\text{карб}} = 0,1\text{ \%}$ ) песчаные разности, в которых содержание органического углерода не превышает 0,25 % (рис. 1, табл. 1). В алевритовых осадках вблизи южной оконечности острова содержание  $C_{\text{орг}}$  закономерно возрастает, составляя

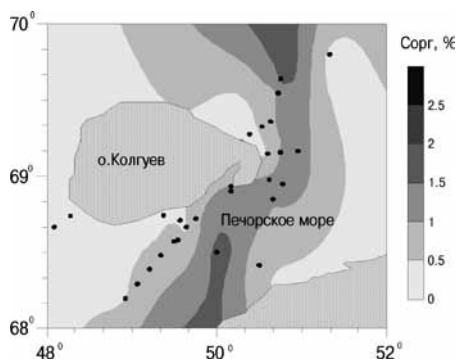


Рис. 1. Распределение органического углерода в юго-восточной части Баренцева моря

в среднем 0,73 %. На востоке и северо-востоке изученного района распространены алевро-пелитовые осадки с наиболее высоким содержанием  $C_{орг}$  (0,85–1,26 %, среднее – 0,91 %), не превышающие, однако, значений, характерных для литологически сходных осадков печороморского мелководья (1,10 %) [1, 6].

Содержание растворимых компонентов ОВ, в том числе битумоидов варьирует в пределах, характерных для геохимического фона донных осадков региона, и составляет в среднем 0,013 % для осадков алевро-пелитового состава.

Аналогичная картина наблюдается и в распределении УВ, содержание которых не превышает 0,004 %, составляя в среднем 0,002 %, что типично для слабо преобразованного терригенного ОВ прибрежно-шельфовых осадков баренцевоморского региона [6].

Таким образом, комплекс органо-геохимических параметров соответствует геохимическому фону прибрежно-шельфовых фаций арктического шельфа. Единственным показателем, не отвечающим представлениям о фоновой характеристике ОВ современных морских осадков, является повышенное содержание ароматических УВ (> 40 % от суммы УВ). В прибрежно-шельфовых и эстуарно-шельфовых осадках западно-арктического шельфа доля ароматических соединений в сумме углеводородов составляет обычно 15–25 %. Высокая ароматичность углеводородов, достигающая 50–60 %, характерна для древних осадочных пород, обогащенных глубоко преобразованным ОВ, и наблюдается в современных осадках, формирующихся в зонах их интенсивного переотложения, например на шельфах Шпицбергена и Земли Франца-Иосифа [10].

На восточном шельфе о. Колгуев ранее также отмечалось повышенное относительно фоновых значений содержание ароматических углеводородов, и высказывалось предположение о значительной роли глубоко преобразованного осадочного материала, поступающего в осадки в результате денудации рыхлых береговых отложений [7]. Вместе с тем не исключалась возможность поступления в осадки УВ, связанных с приуроченностью района исследований к зонам нефтепроявлений.

Выявление причин повышенного содержания в изученных осадках ароматических углеводов основано на анализе их группового и молекулярного состава методами спектрофлуориметрии и ВЭЖХ.

#### Групповая характеристика ароматических углеводородов

Флуоресцентный метод исследования липидной фракции ОВ основан на способности ароматических УВ, и в первую очередь полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), флуоресцировать под действием ультрафиолетового облучения. При изучении спектров флуоресценции основной характеристикой образца является длина волны максимума флуоресценции и ее интенсивность. Это позволяет строго объективизировать получаемую информацию и проводить исследование без

Геохимическая характеристика органического вещества донных осадков шельфовой зоны о. Колгуев, Печорское море

Номер станции	Координаты		Глубина моря, м	Литологическая характеристика	Содержание в осадке, %				%УВ в осадке	%Аг в осадке
	с.ш.	св.д.			С <sub>карб</sub>	С <sub>орг</sub>	ОВ	А <sub>уд</sub>		
800	68,5971	47,8544	56	сп/з песок кор. цвета	0,01	0,10	0,18	не определялось		
801	68,6664	48,0898	54	песок м/з алевроитовый, темно-серого цвета	0,01	0,25	0,46	не определялось		
802	68,7397	48,2792	15	песок м/з алевроитовый, темно-серого цвета	0,01	0,23	0,42	не определялось		
807	69,2233	50,2897	10	песок м/з алевроитовый, кор. цвета	0,01	0,12	0,22	не определялось		
811/1В (0-1,5)	69,3598	50,6330	56	обводненный гальковый окислен. осадок, бурого цвета	0,07	0,99	1,80	0,02	0,002	0,0007
811/2	69,3598	50,6330	56	алевропелит, темно-серого цвета	0,05	0,93	1,69	0,02	0,003	0,0011
812/1 (0-2)	69,3270	50,5321	50	алевропелит, окислен., бурого цвета	0,04	0,79	1,44	0,02	0,002	0,0007
812/2 (3-6)	69,3270	50,5321	50	алевропелит, окислен., бурого цвета	0,07	0,89	1,62	0,02	0,002	0,0008
813	69,2763	50,3858	34	алевропелит черного цвета	0,01	0,26	0,47	не определялось		
861	68,5827	49,5446	34	м/з песок с примесью алевропелита, кор. цвета	0,03	0,63	1,15	0,01	0,001	0,0005
866/1	68,7223	49,7536	6	ил, кор. цвета	0,04	0,68	1,24	0,01	0,001	0,0006
866/2	68,7223	49,7536	6	ил, кор. цвета	0,05	0,93	1,69	0,02	0,003	0,0010
872/1В(0-2)	68,9332	50,1674	18	пелит, черного цвета	0,02	0,67	1,22	0,01	0,001	0,0004
872/2В(3-6)	68,9332	50,1674	18	алевритовый песок, кор. цвета, обводненный	0,02	0,94	1,71	0,01	0,001	0,0006
873/1	68,9014	50,1672	42	алевропелит с примесью м/з песка, темно-серый ил, бурого цвета, обводненный	0,06	1,14	2,07	0,02	0,003	0,0013
873/2	68,9014	50,1672	42	алевропелит, черного цвета	0,08	1,20	2,18	0,02	0,003	0,0011
882/1В(0-2)	68,4154	50,5005	46	илитый осадок, бурого цвета, обводненный	0,04	0,67	1,22	0,02	0,002	0,0007
882/2 (4-7)	68,4154	50,5005	46	алевропелит с примесью м/з песка, темно-серого цв.	0,06	0,75	1,37	0,01	0,001	0,0006
884/1	68,8502	50,6609	48	ил, бурого цвета, обводненный	0,06	1,04	1,89	0,02	0,002	0,0007
884/2	68,8502	50,6609	48	алевропелит, черного цвета	0,07	1,02	1,86	0,01	0,001	0,0006
886	68,9488	50,7760	51	алевропелит, черного цвета	0,08	1,20	2,18	не определялось		
888/1	68,9773	50,6171	42	ил, обводненный, бурого цвета	0,08	1,18	2,15	0,03	0,004	0,0016
888/2	68,9773	50,6171	42	алевропелит, черного цвета	0,06	1,25	2,28	0,02	0,004	0,0013
889	68,9932	50,3332	30	алевропелит, черного цвета	0,04	0,85	1,55	не определялось		
895/1В (0-2)	69,1662	50,9547	46	пелит, обводненный, бурого цвета	0,05	1,14	2,07	0,02	0,003	0,0010
895/2 (8-10)	69,1662	50,9547	46	пелит, обводненный, бурого цвета	0,04	1,26	2,29	0,02	0,004	0,0011
896/1В (0-2)	69,1572	50,7485	42	алевритовый пелит, кор. цвета	0,05	1,08	1,97	0,02	0,002	0,0008
896/2В (6-10)	69,1572	50,7485	42	алевритовый пелит, черного цвета	0,06	1,01	1,84	0,02	0,002	0,0004
897/1В (0-2)	69,1482	50,5990	33	алевритовый пелит, бурого цвета, обводненный	0,01	0,45	0,82	0,01	0,001	0,0004
897/2В (8-12)	69,1482	50,5990	33	алевритовый пелит, черного цвета	0,01	0,6	1,09	0,01	0,002	0,0006

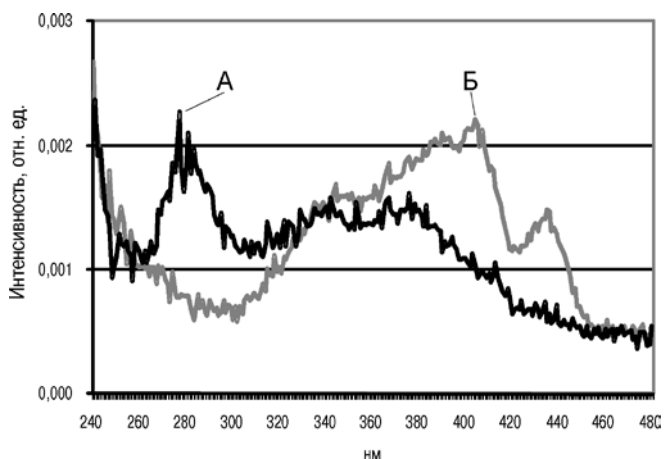


Рис. 2. Спектрофлуориметрическая характеристика песчаных (А) и алеврито-пелитовых (Б) донных отложений

приготовления эталонных коллекций. Наличие флуоресценции в диапазоне длин волн 290–310 нм, связано с ароматическими структурами бензольного ряда. Би-, три- и тетра-ароматические углеводороды характеризуются флуоресценцией в диапазоне 360–390 нм. Для смолистых компонентов сырых нефтей характерна флуоресценция в диапазоне 460–490 нм и в более длинноволновой области [2].

Как показано на рис. 2, основной максимум флуоресценции углеводородов песчаных осадков колгуевского шельфа локализован вблизи 280 нм, что связано с преобладанием в них легких ароматических УВ.

Доминирование низкомолекулярных соединений в песчаных разностях весьма типично и обусловлено низкой сорбционной емкостью грубозернистых осадков и отсутствием в их составе прочных органико-минеральных комплексов, содержащих продукты деструкции исходного ОВ.

В большинстве алеврито-пелитовых осадков изученного района преобладают тетра- и пентаароматические структуры (рис. 2), типичные компоненты липидной фракции ОВ постседиментационной и раннедиагенетической стадий преобразования (340–430 нм).

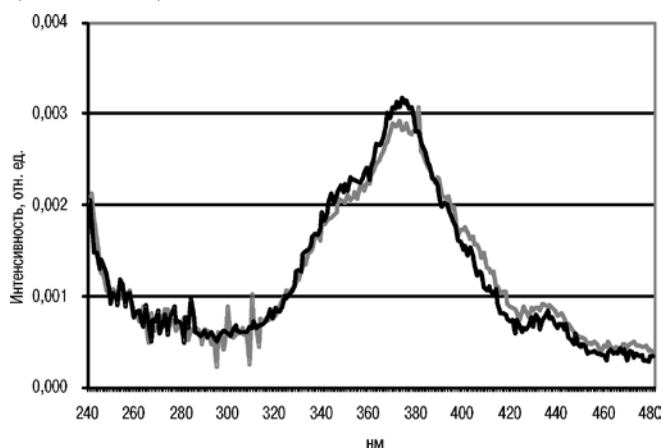


Рис. 3. Нефтяной тип спектра флуоресценции

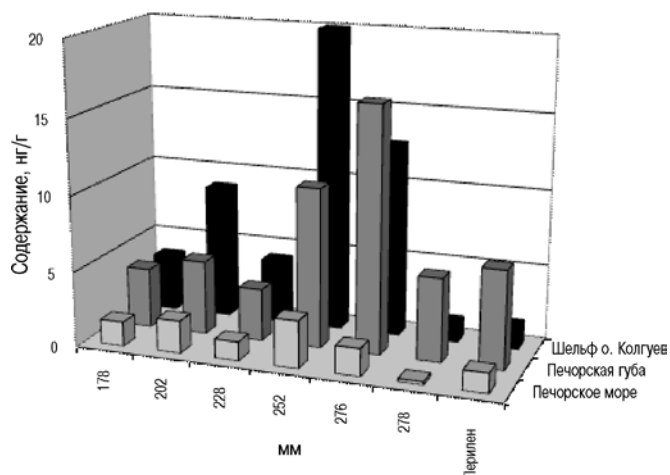


Рис. 4. Распределение молекулярных масс ПАУ в донных осадках печороморского региона

Вместе с тем в ряде образцов (ст. 888, 896) фиксируется «нефтяной» тип спектра флуоресценции с максимумом в области 380 нм, характерный для моторных топлив и связанный с повышенным содержанием полиароматических УВ (рис. 3). Данное обстоятельство может быть обусловлено как естественными процессами (переотложением, эндогенной миграцией), так и непосредственной близостью нефтяных месторождений (добычные работы, обустройство разведочных и эксплуатационных скважин). Однако однозначно говорить о загрязнении осадков нефтепродуктами не позволяет отсутствие в полученных спектрах характерной для них длинноволновой флуоресценции.

Таким образом, данные флюориметрического анализа свидетельствуют об отсутствии следов интенсивного техногенного воздействия на осадки шельфа о. Колгуев. Вместе с тем фиксация в отдельных образцах следов нефтидогенной составляющей является прецедентом, требующим дальнейшего контроля.

#### Полициклические ароматические углеводороды

Содержание ПАУ в донных осадках шельфа о. Колгуев составляет в среднем 50 нг/г, не превышая фоновых значений для алеврито-пелитовых прибрежно-шельфовых разностей Баренцева моря [14, 9]. Вместе с тем сравнительное изучение характера распределения ПАУ в осадках печороморского региона в целом (рис. 4) наглядно свидетельствует о существенных зональных различиях их состава и содержания. Так, для центральной и восточной части акватории содержание в осадках доминантных молекулярных групп ПАУ, варьируя в широких пределах 2–200 нг/г, составляет в среднем 18 нг/г. Для осадков Печорской губы вариации содержания ПАУ также весьма широки – максимальное значение достигает 250 нг/г, а среднее содержание составляет 45 нг/г.

Наблюдаемые отличия в значительной мере определяются генетическими факторами, о чем определенно свидетельствует анализ данных об индивидуальном составе ПАУ. Так, в осадках Печорской губы доминирующим соединением является периллен, типичный репер биогенного ОВ, сформированного в резко восстановительных условиях. Это полностью согласуется с ведущей ролью биогенного гумусового материала в условиях эстуарно-шельфового осадконакопления. В то же время для осадков Печорского моря и колгуевского шельфа индивидуальный состав ПАУ свидетельствует о его полигенетичности.

Выявление вклада различных источников (пирогенных, нефтидогенных, биогенных) в формирование композиционного состава ПАУ донных осадков осно-

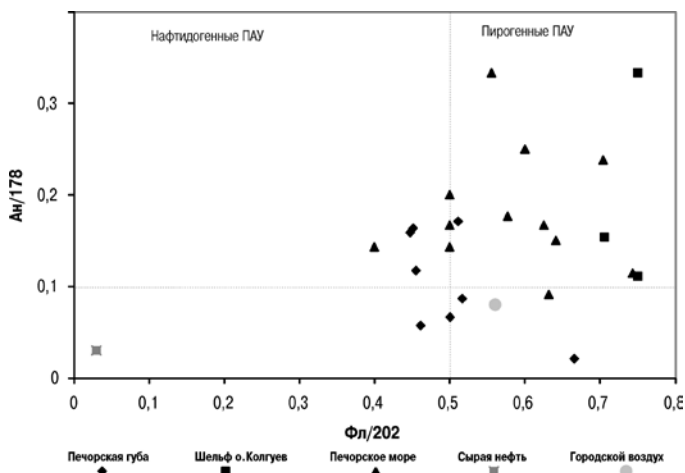


Рис. 5. Корреляция нафтидогенной и пирогенной составляющих ПАУ в донных осадках печороморского региона

вываается на анализе соотношений молекулярных групп ПАУ, отражающих их генезис [17, 18]. Так, нафтидогенные источники характеризуются низким содержанием кинетических изомеров в составе молекулярных групп 178 (антрацен, фенантрен) и 202 (флуорантен, пирен). Для пирогенных источников характерно резкое снижение доли термодинамических изомеров во всех молекулярных группах и особенно в группе 202.

Анализ общего тренда распределения ПАУ на графике корреляции их нафтидогенной и пирогенной (рис. 5) составляющей наглядно иллюстрирует значительную роль продуктов сгорания в формировании композиционного состава УВ осадков шельфа о. Колгуев по сравнению с другими районами печороморского региона. Пирогенная компонента отчетливо доминирует в осадках колгуевского шельфа, заметно снижаясь в осадках центральной части Печорского моря и, особенно, Печорской губы. Нафтидогенная составляющая мало проявляется во всех изученных осадках.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, анализ органо-геохимических параметров осадков шельфа о. Колгуев позволяет заключить, что:

- в целом они соответствует геохимическому фону прибрежно-шельфовых фаций арктического шельфа;
- повышенное содержание ароматических углеводородов, в первую очередь, обусловлено, по-видимому, размывом и переотложением осадочного материала, обогащенного глубоко преобразованным ОВ; техногенное влияние пока незначительно и сугубо локально;
- содержание и характер распределения ПАУ указывают на ведущую роль пирогенных источников в формировании состава углеводородной фракции ОВ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Биогеохимия органического вещества арктических морей. М.: Наука, 1982. 240 с.
2. Галишев М.А. Комплексная методика исследования нефтепродуктов, рассеянных в окружающей среде, при анализе чрезвычайных ситуаций. СПб.: МЧС России, 2004. 157 с.
3. Даношевская А.И., Козлова И.С., Кириллов О.В. и др. 1984. Геохимические особенности органического вещества донных отложений Баренцева моря // Океанология. 1984. Т. 29. № 1. С. 102–111.

4. Израэль Ю.А. Антропогенная экология океана / Ю.А.Израэль, А.В.Цыбань. Л.: Гидрометеиздат, 1989. 528 с.
5. Методические рекомендации по изучению ОБ донных отложений Мирового океана. Л.: ПГО «Севморгеология», 1985. 75 с.
6. Органическое вещество донных отложений полярных зон Мирового океана. Л.: Недра, 1990. 280 с.
7. Петрова В.И., Батова Г.И. и др. Выявить региональные особенности органо-геохимических аномалий в донных отложениях акваторий западно-арктического региона (в нефтепоисковых и экологических целях). Фонды ВНИИОкеангеология. 1996. 170 с.
8. Петрова В.И. Геохимия полициклических ароматических углеводородов в донных осадках мирового океана: Автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. СПб.: ВНИИОкеангеология. 1998. 30 с.
9. Петрова В.И. Геохимия полициклических ароматических углеводородов в донных осадках Мирового океана: Дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. СПб.: ВНИИОкеангеология, 1999. 296 с.
10. Петрова В.И., Батова Г.И., Галишев М.А. Корреляционная диагностика УВ аномалий в донных осадках Арктического шельфа // Геохимия. 2000. № 3. С. 301–308.
11. Ровинский Ф.Я. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов / Ф.Я.Ровинский, Т.А.Теплицкая, Т.А.Алексеева. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 222 с.
12. Экспедиционные исследования ВНИИОкеангеология в Арктике, Антарктике и Мировом океане в 2005 г. // Ежегодный обзор. СПб.: ВНИИОкеангеология, 2006. 122 с.
13. Brassell S., Eglinton G., Howell V. Paleoenvironmental assessment of marine organic-rich sediments using molecular organic geochemistry // Marine Petroleum Source Rocks / Eds: Brooks J, Fleet A. Geological Society SpecialPublication, 1987. № 26. P. 79–98.
14. Dahle S. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Norwegian and Russian Arctic marine sediments: concentrations, geographical distribution and sources / Dahle S., Savinov V., Petrova V., Klungysyr J., Savinova T., Batova G., Kursheva A. // Norsk geologisk tidsskrift (Norwegian Journal of Geology). 2006. Vol. 86. P. 41–50.
15. Hvoslef S., Christie O.H.J., Sassen R. et al. Test of a new surface geochemistry tool for resource prediction in frontier areas // Marine and Petroleum Geology. 1996. Vol. 13. № 1. P. 107–124.
16. Saliot A., Laureillard J., Scribe P., Sicre M.A. Evolutionary trends in the lipid biomarker approach for investigating the biogeochemistry of organic matter in the marine environment // Mar. Chemistry. 1992. № 39. P. 235–248.
17. Yunker M.B., Macdonald R.W. Composition and Origins of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Mackenzie River and on the Beaufort Sea Shelf // Arctic. 1995. Vol. 48. № 2. P. 118–129.
18. Yunker M.B., Macdonald R.W., Mitchell R.H. et al. PAHs in Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators PAH source and composition // Organic Geochemistry. 2002. Vol. 33. P. 489–515.

V.I.PETROVA, G.I.BATOVA, A.V.KURSHEVA

### ORGANO-GEOCHEMICAL STUDY OF THE BOTTOM SEDIMENTS IN OIL PRODUCING AREAS (BY THE EXAMPLE OF THE KOLGUEV ISLAND SHELF ZONE, PECHORA SEA)

*The structure and content of the basic parameters of organic matter of sediments from Kolguev island shelf zone were studied. In general, the data obtained corresponds to the geochemical background of the coastal-shelf facies of the Arctic shelf. The content and distribution of PAHs indicate the leading role of pyrogenic sources in the formation of the hydrocarbon group. Anthropogenic influence at the moment is small and local.*

*The keywords:* Organic matter (OM), hydrocarbons (HC), total organic carbon (TOC), carbonate carbon ( $C_{carb}$ ), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), high pressure liquid chromatography (HPLC).