

Особенности распределения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в донных осадках моря Лаптевых и Восточно-Сибирского

Литвиненко И.В., Петрова В.И., Батова Г.И., Куршева А.В.

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов Мирового океана имени академика И.С. Грамберга», Санкт-Петербург, Россия
ivanlitvinenko@mail.ru

В широком спектре органических загрязняющих веществ полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) занимают особое место, обусловленное их высокой токсичностью и канцерогенностью. В тоже время, обнаружение ПАУ в различных геологических объектах - почвах, осадках акваторий, осадочных породах, может быть обусловлено как техногенными, так и природными процессами [6]. Ряд полиароматических соединений (ретен, перилен, алкилхризены) являются дериватами биогенных предшественников и образуют устойчивый геохимический фон в осадках акваторий [4,9]. В зонах нефтегазопроявлений возможно поступление ПАУ при миграционных процессах из продуктивных горизонтов. Еще одним природным источником ПАУ может быть размыв и переотложение древних осадочных пород. Тектонические процессы, вулканизм, гидротермальные разгрузки также могут сопровождаться новообразованием полиаренов [7]. Таким образом, обнаружение в геологических объектах ПАУ, даже в значительных количествах, не является прямым свидетельством антропогенного воздействия на экосистему.

Цель данного исследования - выявить специфику геохимического фона ПАУ в осадках восточно-арктического шельфа, а также факторы, влияющие на его формирование.

Материалом исследования послужили осадки (97 донных станций), отобранные на акватории восточно-арктического шельфа в ходе российских и международных научно-исследовательских рейсов (НИС «Иван Киреев» (1993 г.), «Polarstern» (1993 г., 1995 г.), «Капитан Драницын» (1995 г.), «Яков Смирницкий» (1995 г.). Поверхностные осадки (0-5 см) отбирались из дночерпателей или прямооточных гравитационных трубок с пластиковыми вкладышами в стерильную тару и сохранялись при -18°C . Литолого-фациальная характеристика осадков базировалась на геоморфологическом, гранулометрическом и геохимическом анализах. Органо-геохимические исследования включали: определение содержания органического (Сорг) и карбонатного (Скарб) углерода, соклетную экстракцию битумоидов, изучение их элементного и группового состава, хроматографическое выделение УВ, ГХ-анализ n-алканов и ВЭЖХ-анализ ПАУ.

Природный органо-геохимический фон осадков акваторий формируется под влиянием генетических и литолого-фациальных факторов, а его вариации зависят от условий осадконакопления. Эти факторы определяют и формирование геохимического фона ПАУ различных морфоструктурных зон Мирового океана.

Так, для глубоководных осадков, содержащих гидробионтное ОВ, характерно низкое суммарное содержание ПАУ (<20 нг/г) с преобладанием фенантрена в голаядерной и алкилированной формах. В прибрежно-шельфовых осадках содержание ПАУ существенно варьирует в соответствии с генезисом исходного ОВ; в составе ПАУ доминируют перилен и алкилированные гомологи фенантрена и хризена, генетически связанные с высшей наземной растительностью. Наиболее типичным компонентом восстановленных эстуарно-шельфовых осадков является перилен, образующийся на этапе раннего диагенеза из биогенных предшественников [3].

В осадках восточно-арктического шельфа суммарное содержание ПАУ варьирует в широких пределах от 3 до 180 нг/г, не превышая, однако, в среднем 40 нг/г, что существенно ниже наблюдавшегося ранее в осадках западно-арктического шельфа [2, 3, 5]. Столь низкие концентрации характерны скорее для осадков океанских абиссальных равнин [2, 6], чем окраинных шельфовых морей, где содержание ПАУ даже в стерильных районах (шельф Антарктиды) может достигать весьма значительных величин [10]. На шельфе моря Бофорта

содержание основных голоядерных ПАУ (молекулярные группы 178-278) в осадках составляло 160 - 650 нг/г [11, 12], а в осадках северо-западной части Средиземного моря превышало 9000 нг/г [4].

Особенности латерального распределения ПАУ в изученных осадках отражают доминирующую роль осадочного вещества речного стока в формировании ОБ донных осадков, а композиционный состав свидетельствует о преимущественно биогенном генезисе. Так, повышенное содержание ПАУ приурочено к устьевым зонам крупных рек и трассирует их палеодолины до зоны депонирования осадочного материала у подножия континентального склона, при этом в составе ПАУ преобладают фенантеновые и хризеновые структуры. Характер распределения перилена – маркера континентального потока ОБ, полностью подтверждает данные выводы. Пирогенная компонента в составе ПАУ выражена слабо ($\text{Фл}/202 = 0,25$) и фиксируется преимущественно в осадках авандельты р. Лена. Нафтидогенная составляющая в составе ПАУ не выявлена

Сравнительный анализ распределения ПАУ в осадках различных литолого-фациальных групп позволил выявить специфику формирования их геохимического фона.

В эстуарно-шельфовых осадках региона доминируют алкилфенантены и хризены, генезис которых связывают с биогенными источниками [4, 9]. В качестве генетических предшественников фенантена и его алкилгомологов рассматривают циклические дитерпеноидные кислоты (абиетиновую и пимаровую), содержащиеся в липидах высших растений [8, 9].

В изученных осадках содержание фенантенов составляет 25% от суммы ПАУ, при этом заметно преобладают алкилированные гомологи фенантена ($\text{АлкФен}/\text{Фен} = 2,5$), что согласуется с представлением о низком уровне преобразования ОБ. Содержание перилена, который традиционно рассматривается как индикатор природного континентального потока ОБ и может составлять до 90% от суммы ПАУ [1], не достигает высоких значений ($\text{ПЕР}/\text{суммаПАУ} = 0,10$), что может быть обусловлено преимущественно окислительными условиями осадконакопления, в то время как новообразование перилена в осадках происходит в сугубо восстановительных условиях.

Зафиксированное в осадках заметное доминирование хризена и его алкилгомологов ($228/\text{суммаПАУ} = 0,26$) ранее для донных осадков арктического шельфа не отмечалось. Однако биогенное происхождение этой группы соединений уже не является вопросом дискуссионным. Их молекулярная структура позволила предположить в качестве биогенных предшественников пентациклические тритерпаны, содержащиеся в восках высших растений. Следует отметить, что если в современных озерных осадках были идентифицированы такие сложно замещенные хризеновые УВ, как 3,3,7-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохризен и его 3,4,7-метилизомер и др., то в глубоководных осадках преобладают моно- и диметилхризены [8]. Это может быть связано как со структурой предшественников, так и с интенсивностью и условиями их преобразования.

В работе [4] показано, что в донных осадках северо-западной части Средиземного моря алкилфенантены (ретен) и тетрагидрохризены были основными компонентами ПАУ, составляя 30-50% от суммы. При этом были идентифицированы промежуточные продукты преобразования терпеноидов, подтверждающие существование последовательной цепи раннедиагенетических преобразований. Изучение образцов воды и взвеси показало, что данные полиарены были сформированы в почвах дренируемого бассейна или на ранней стадии иммобилизации. Влияние терригенной компоненты прослеживалось до границы континентального шельфа. Таким образом, не только присутствие, но и доминирование в эстуарно-шельфовых осадках молекулярной группы 228 не является артефактом и обусловлено, по-видимому, природой исходного терригенного органического материала и/или условиями его преобразования.

Содержание в эстуарно-шельфовых осадках пирогенной компоненты, индикатором которой принято считать молекулярную группу 202 [13], не свидетельствует о сколько-нибудь значительном техногенном влиянии на регион в целом ($\text{ФЛ}/202 = 0,13$). Однако для ряда

станций, расположенных в зоне стока р. Лена, данное соотношение достигает величин, характерных для загрязненных осадков ($ФЛ/202 > 0,5$).

Прибрежно-шельфовые осадки моря Лаптевых характеризуются сходными параметрами распределения ПАУ, имеющими, очевидно, унаследованный характер. В них закономерно снижается суммарное содержание ПАУ и алкилированных гомологов фенантрена, связанных со слабо преобразованной наземной биотой. Содержание перилена остается неизменным, свидетельствуя о сходстве условий осадконакопления. Группа хризенов остается доминирующей, что определяется общим генезисом осадочного органического материала. Пирогенная компонента практически отсутствует и, лишь в осадках, отобранных на границе кромки шельфа и континентального склона, на пути транзита осадочного материала, поставляемого стоком р. Лена, вновь отмечается повышенное ее содержание.

Наиболее характерной особенностью распределения ПАУ в глубоководных осадках моря Лаптевых является доминирование голоядерного фенантрена (до 64% от суммы ПАУ), привнос которого может быть связан с атлантическими водными массами. Содержание перилена заметно снижается в соответствии с удаленностью источников поступления терригенного ОВ и сугубо окислительными условиями осадконакопления. Углеводороды ряда хризена фиксируются, но уже не являются доминирующими в составе ПАУ, отражая снижение роли терригенной составляющей в формировании ОВ осадков континентального склона и глубоководных котловин. Вместе с тем, совершенно очевидно, что терригенное влияние осадочного вещества, поставляемого речным стоком, сказывается и за границей континентального шельфа. На это указывает не только присутствие в осадках маркеров наземного ОВ, но и обнаружение в некоторых образцах в составе пирогеной молекулярной группы 202 индикатора техногенного генезиса - флуорантена. Причем, дислокация осадков, где соотношение $ФЛ/202$ достигает критических значений ($>0,50$), соответствует основному направлению потока Ленского выноса осадочного материала.

В заключение следует отдельно остановиться на распределении ПАУ в осадках, отобранных в порту Тикси. При обсуждении распределения алкановых углеводородов было показано, что в осадках этого района оно носит абсолютно аномальный характер. Состав полициклических аренов также значительно отличается не только от фонового для эстуарно-шельфовых или прибрежно-шельфовых осадков моря Лаптевых, но и от всего наблюдавшегося на восточно-арктическом шельфе. Суммарное содержание ПАУ в осадках порта составляет 3695 нг/г, на 2 порядка превышая фоновые значения, при этом доминирующей компонентой является пирогенная группа 202, содержание которой достигает беспрецедентной величины - 1193 нг/г, характерной для сильно загрязненных техногенных осадков [5].

Список литературы

1. Батова Г.И., Петрова В.И., Пересыпкин В.И. О влиянии речного стока на распределение, состав и генезис органического вещества осадков на разрезе река Конго-Ангольская котловина // Геохимия. 1999. № 7. С. 713-718.
2. Петрова В.И. Геохимия полициклических ароматических углеводородов в донных осадках Мирового океана: Автореф. дис. ... докт. геолого-минералогических наук: 04.00.10, 04.00.02. СПб., 1999. 30с.
3. Петрова В.И. Геохимия органического вещества арктических эстуарно-шельфовых осадков: полициклические арены на разрезе река-море // Опыт системных океанологических исследований в Арктике. М.: Научный мир, 2001. С. 235-243.
4. Bouloubassi I., Saliot A. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH) // Oceanologica Acta. 1993. V. 16. № 2. P. 145-161.
5. Dahle, S., Savinov, V., Petrova, V. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Norwegian and Russian Arctic marine sediments: concentrations, geographical distribution and sources //

- Norwegian J. of Geology. 2006. V.86. P. 41-50.
6. *Kennish M.J.* Practical handbook of Estuarine and Marine Pollution. London: CRC Press, 1997. 480 p.
 7. *Killops S.D., Massoud M.S.* PAH of pirolytic origin in ancient sediments: evidence for Jurassic vegetation fires // *Org. Geochem.* 1992. V. 18. № 1. P. 1-7.
 8. *Lipiatou E., Saliot A.* Fluxes and transport of antropogenic and natural PAH in the western Mediterranean Sea // *Marine Chemistry.* 1991. V. 32. P. 51-71.
 9. *Schaeffer P., Trendel J.-M., Albrecht P.* An unusual aromatization process of higher plant triterpenes in sediments // *Org. Geochem.* 1995. V. 23. № 3. P. 273-275.
 10. *Venkatesan M., Kaplan I.* The lipid geochemistry of Antarctic marine sediments: Bransfild strait // *Marine Chemistry.* 1987. V. 21. № 4. P. 347-375.
 11. *Yunker M.B., Macdonald R.W., Fowler B.R. et al.* Geochemistry and fluxes of hydrocarbons to the Beaufort Sea shelf: A multivariate comparison of fluvial inputs and coastal erosion of peat using principal components analysis // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1991. V. 554. P. 255-273.
 12. *Yunker M.B., Macdonald R.W., Cretney W.J. et al.* Alkane, terpene, and polycyclic aromatic hydrocarbon geochemistry of the Mackenzie River and Mackenzie shelf: Riverine contribution of Beaufort Sea coastel sediment // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1993. V. 57. P. 3041-3061.
 13. *Yunker M.B., Snowdon L.R., Macdonald R.W. et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbon composition and potential sources for sediment samples from Beaufort and Barents seas // *Environ. Sci. Technology.* 1996. V. 30. № 4. P. 310-1320.