

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО И ЗАГРЯЗНЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТАМИ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЗАЛИВА ПЕТРА ВЕЛИКОГО (ЯПОНСКОЕ МОРЕ)

Д.А. Исакова^{1,2}, Ю.В. Кудряшова¹, Т.Л. Чижова¹, Н.С. Полоник¹

¹Тихоокеанский океанологический институт им. В.И.Ильичева ДВО РАН, Владивосток, Россия;
e-mail: isakova.da@students.dvfu.ru

²Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

Поступила в редакцию 13 марта 2024 г.

Данная работа посвящена установлению происхождения органического вещества и его пространственному распределению в донных отложениях залива Петра Великого, а также оценке их загрязнения нефтепродуктами. Доминирующими компонентами в составе *n*- и *изо*-алканов были низкомолекулярные соединения с четным числом атомов углерода. Композиционный профиль предельных углеводородов и их соотношения указывали на преимущественно морской генезис органического вещества с признаками бактериальной трансформации. Прибрежные зоны отличались наличием дополнительных источников органического вещества, таких как терригенный сток и вклад продукции прибрежных макрофитов – растений рода *Zostera* (Взморник). Следы последних наблюдались на глубоководных станциях, что предположительно связано с перемещением прибрежного органического вещества эпизодическими субмезомасштабными вихрями. В целом загрязнение нефтепродуктами донных отложений залива Петра Великого оценивалось как слабое, однако локально в прибрежных районах с высокой транспортной нагрузкой были выявлены сильно загрязненные отложения, что может отрицательно сказываться на видовом разнообразии исследуемых акваторий.

Ключевые слова: органическое вещество, *n*-алканы, органо-геохимические маркеры, нефтепродукты, донные отложения, залив Петра Великого, Японское море.

ВВЕДЕНИЕ

Донные отложения прибрежно-шельфовых морских экосистем играют важнейшую роль в глобальном цикле углерода, поскольку в них происходит захоронение 90 % органического вещества (ОВ), поступающего в Мировой океан, несмотря на то, что они занимают всего лишь 7.6 % от его общей площади [40]. ОВ донных отложений представляет собой сложную и неоднородную смесь органических соединений с различными химическими характеристиками и происхождением, состав которых может варьироваться в зависимости от многих факторов, таких как глубина, географическое положение, гидрологические условия и др. Формирование композиционного состава ОВ прибрежно-шельфовых осадков зависит, прежде всего, от природы исходного биогенного материала, поступающего в седиментационный бассейн, и техногенных факторов. Определение источников исходного ОВ и процессов, влияющих на его трансформацию и

накопление, является необходимым для понимания и оценки глобального баланса углерода.

Кроме этого, прибрежно-шельфовые экосистемы являются наиболее уязвимыми районами Мирового океана в связи с высокой антропогенной нагрузкой. В этих районах скорость биогенной седиментации обычно высокая, поэтому хроническое загрязнение этих областей вызывает активное накопление загрязняющих веществ в донных осадках, концентрация которых может достигать наибольших значений. Нефтяное загрязнение является одним из ведущих факторов антропогенного воздействия на водные экосистемы. Ежегодно в Мировой океан попадает по разным оценкам от 0.5 до 11 млн т нефти и нефтепродуктов [2, 7, 16, 27, 45]. Наиболее значительный источник нефти (около 50 %) имеет природное происхождение и объясняется в основном ее поступлением из трещин и разломов морского дна. Около 30 % общего содержания нефти связано с деятельностью судов (регулярные и незаконные сбросы балластных и сточных вод,

обслуживание судов, аварийные ситуации и т.д.). Еще 10 % приходится на деятельность, связанную с потреблением, хранением и переработкой нефти, а также поступление с наземными и речными стоками [16]. Загрязнение донных осадков нефтяными углеводородами может оказывать негативное воздействие на бентосные гидробионты и приводить к изменениям количественных и качественных характеристик донных сообществ [3].

Углеводороды являются одной из наиболее устойчивых групп природных соединений и способны сохранять большую часть своей исходной структуры в течение длительного времени. Органо-геохимические индексы на основе молекулярного состава *n*-алканов (насыщенных алифатических углеводородов) позволяют определить генезис поступающего органического вещества, их источники, соотношение аквагенных и терригенных компонентов, степень преобразования и пути переноса осадочного материала [18].

Залив Петра Великого находится на юге Приморского края, и это крупнейший из заливов в северо-западной части Японского моря. Акватории залива являются действующими и перспективными объектами для рыболовства и организации хозяйств марикультуры. При этом прибрежная территория залива является самой плотно населенной и промышленно развитой по сравнению с остальными береговыми регионами Дальнего Востока РФ [19]. Более того, в связи с современной геополитической обстановкой в мире экспортные и импортные потоки смещаются на Дальний Восток, в связи с чем увеличивается грузооборот портов залива Петра Великого (порт г. Владивостока, порты г. Находки). По данным на 2022 г., количество перевозимых грузов, существенную часть которых представляют уголь, нефть и нефтепродукты, составило около 150 млн т [5]. Тенденция к нарастанию грузоперевозок в настоящее время будет сохраняться [6], тем самым способствуя увеличению антропогенных углеводородов в донные отложения уникальных экосистем залива Петра Великого. Исследование современного состояния донных отложений залива является необходимым для прогнозирования поведения и контроля техногенных загрязняющих веществ, а также их влияния на биогеоценозы. Целью данной работы было установить происхождение ОВ и его пространственное распределение в донных отложениях залива Петра Великого, а также оценить их загрязнение нефтепродуктами.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы поверхностного осадка отбирали при помощи бокс-корера в ходе экспедиций на НИС «Профессор Гагаринский» (рейсы 83, 84 и 85 в ноябре–де-

кабре 2022 г.) в зоне открытого шельфа залива Петра Великого (рейс 83), а также в Амурском и Уссурийском заливах (рейсы 84 и 85, соответственно). Образцы донных осадков замораживали и хранили при температуре -18 °С. После транспортировки в лабораторию образцы были лиофилизированы, просеяны через сито и гомогенизированы.

Содержание органического углерода ($C_{\text{орг}}$) определяли на анализаторе Shimadzu TOC-Vcph с приставкой для сжигания твердых проб SSM-5000A по методу [1]. Анализ пробы проводился в два этапа: общий углерод определялся путем сжигания сухой навески (массой 50 мг) в потоке высокочистого кислорода (99.995 %) при $t = 905$ °С, неорганический – сжиганием пробы (43 мг) при $t = 200$ °С после ее подкисления ортофосфорной кислотой. Величина $C_{\text{орг}}$ вычислялась по разности в содержании общего и неорганического углерода.

Содержание нефтепродуктов определяли по стандартной методике [17].

Выделение *n*-алканов из навески сухого измельченного донного осадка проводили ультразвуковой экстракцией дихлорметаном дважды. Объединенные экстракты упаривали на ротаторе до досуха (до остатка объемом около 5 мл). От соединений серы избавлялись пропусканием экстракта через колонку со свежеприготовленной медью. Анализ проводили на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS 2010 Ultra. Разделение компонентов осуществлялось на капиллярной колонке Ultra ALLOY-5 MS/HT (Frontier Lab., Япония; длина – 30 м, толщина фазы – 0.25 мкм, диаметр – 0.25 мм, фаза – 5 % дифенил, 95 % диметилполисилоксан). В качестве газа-носителя использовался гелий марки 6.0. Растворенный в гексане образец (1 мкл) вводился в инжектор, нагретый до температуры 220 °С (режим – splitless). Линейная скорость газа-носителя – 40 см/с, начальное давление газа – 66 кПа. Образцы хроматографировали в следующем режиме: изотермически в течение 8 мин при 40 °С, при градиенте температуры от 40 до 250 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин, затем изотермически в течение 20 мин при 250 °С. Температура ионного источника – 200 °С, температура интерфейса масс-спектрометра – 250 °С. Диапазон сканирования масс-спектрометра – от 35 до 600 а.е.м с ионизацией электронным ударом при 70 эВ. Масс-фрагментограммы регистрировались по полному ионному току. Интерпретацию органических соединений проводили на основе сопоставления полученных масс-спектров с масс-спектрами соединений из библиотеки NIST 08 и на основе сравнения записанных масс-спектров с литературными данными.

Формулы расчета органо-геохимических маркеров приведены в табл. 1.

Таблица 1. Органо-геохимические маркеры.

Обозначение ОГИ индекса	Расчетная формула	Источники
TCPI (Total Carbon Preference Index)	$[(\Sigma \text{Нечет} C_{25-33}) / \Sigma \text{Чет} C_{24-32}) + (\Sigma \text{Нечет} C_{25-33}) / \Sigma \text{Чет} C_{26-34})] / 2$	18, 28, 41
LCPI (Low molecular weight Carbon Preference Index)	$\Sigma(C_{13}-C_{19}) / \Sigma(C_{12}-C_{18})$	28
HCPI (High molecular weight Carbon Preference Index)	$\Sigma(C_{21}-C_{37}) / \Sigma(C_{20}-C_{36})$	
TAR (Terrestrial/aquatic ratio)	$(C_{27}+C_{29}+C_{31}) / (C_{15}+C_{17-19})$	18, 29
Paq (Part aquatic)	$(C_{23}+C_{25}) / (C_{23}+C_{25}+C_{29}+C_{31})$	18, 37
Pr/C ₁₇	iC_{19} / nC_{17}	24, 48, 50
Ph/C ₁₈	iC_{20} / nC_{18}	
Pr/Ph	iC_{19} / iC_{20}	18, 47, 48

Примечание. Pr – пристан; Ph – фитан.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание органического углерода.

Содержание органического углерода ($C_{\text{орг}}$) в донных отложениях залива Петра Великого изменялось в пределах от 0.19 до 3.06 % (рис 1.), при этом среднее значение составляло 1.34 %. Установленные значения соответствуют порядку величин, наблюдаемых в прежних исследованиях открытой части залива Петра Великого и его заливов 2-го порядка [4, 11, 14, 21, 45]. Пространственное распределение органического вещества было неравномерным. Залив Петра Великого естественно делится на три большие части: внутренние заливы Амурский и Уссурийский, а также обширную полосу шельфа, представляющего его южную часть. Уровень $C_{\text{орг}}$ снижался в ряду Амурский залив > Уссурийский залив > шельфовая зона залива Петра Великого. Установленные наибольшие концентрации $C_{\text{орг}}$ в Амурском заливе, очевидно, обусловлены поступлением органического вещества в залив вместе с коммунальными стоками г. Владивостока, а также с водами реки Раздольной. Последняя является одной из крупных трансграничных рек Приморья с площадью водосбора 16 800 км², Амурский залив представляет собой внешнюю часть ее эстуария, где происходит иммобилизация биогенных веществ в ОВ (фитопланктон) с последующей его седиментацией в донные отложения [20]. Кроме всего, накоплению органического вещества в донных отложениях Амурского залива способствовали понижения рельефа. В Уссурийском заливе, как и в Амурском, прослеживалась аналогичная зависимость между содержанием

$C_{\text{орг}}$ и речным стоком. Максимальные концентрации были зафиксированы на ст. 85-32 и 85-29, которые находятся в зоне влияния рек Артемовка, Шкотовка и Суходол.

В открытой части залива ожидаемо были найдены минимальные уровни $C_{\text{орг}}$, что является следствием меньшей продуктивности этой акватории, обеспечивающей автохтонное поступление ОВ в осадки, и в целом отсутствием значительных терригенных источников ОВ. Кроме этого, в заливе Петра Великого от берега в сторону континентального склона наблюдается смена пелитов алевролитами, а алевролитов песками [13]. Такое развитие полей пелитовых и алевролитовых осадков снижает масштаб переноса и накопления органического вещества на открытом шельфе. Однако исключение составила ст. 83-18, которая располагалась на сравнительно близком расстоянии от устья реки Туманной – самой большой трансграничной реки Японского моря (площадь водосбора 33 200 км²). Объемы растворенного и взвешенного органического вещества, вносимые рекой в открытое море, составляют 90 и 400 Т/сутки, соответственно [22], что обусловило найденные значения $C_{\text{орг}}$ в 2.3 %, которые выше полученного среднего показателя по заливу.

Композиционные профили *n*-алканов.

В исследованных донных отложениях были обнаружены *n*-алканы с длиной цепи от 9 до 31 углеродных атомов (табл. 2). Анализ композиционного состава *n*-алканов выявил два основных типа профилей молекулярных гомологов. В большинстве исследуемых донных отложений распределение имело

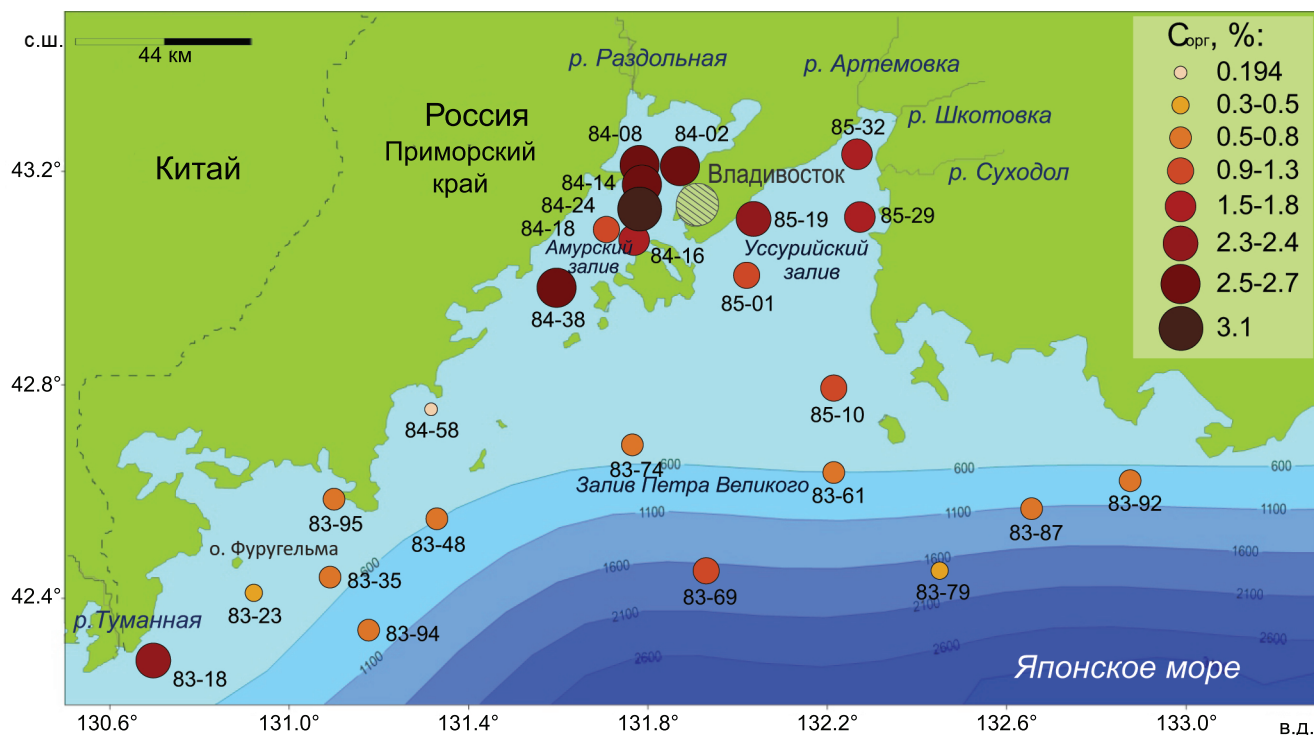


Рис. 1. Содержание $C_{орг}$ в донных отложениях залива Петра Великого.

мономодальный характер с преобладанием *n*-алканов в низкомолекулярной области, что указывает на автохтонный источник этих соединений. Максимумы концентраций были обнаружены у четных гомологов C_{14} и C_{16} (рис. 2, а). Второй тип распределения показали в основном хроматограммы образцов из Амурского залива (Ст. 84-02, 84-16, 84-24). Для этих отложений был характерен бимодальный профиль исследуемых соединений, свидетельствующий о наличии двух источников ОВ. Здесь помимо повышенного содержания четных низкомолекулярных *n*-алканов наблюдались пики высокомолекулярных нечетных парафинов с формулами C_{25} – C_{31} (рис. 2, б). Сходные тенденции в композиции *n*-алканов были выявлены в исследованиях состава ОВ в Амурском, Уссурийском и их внутренних заливах, проведенных в 2012 г. [11].

Сильное доминирование нечетных гомологов в диапазоне C_{27} – C_{31} является маркером поступления терригенного ОВ, т.к. длинноцепочечные углеводороды входят в состав кутикулы высших растений [35]. Кроме этого, пики высокомолекулярных соединений могут отражать вклад морских макрофитов [37].

Заметное превалирование четных парафинов над нечетными в низкомолекулярной области является достаточно нетипичным явлением. На сегодняшний момент можно выделить несколько факторов, способствующих образованию в донных отложениях корот-

коцепочечных *n*-алканов с четным числом углерода. Анаэробные условия диагенеза могут приводить к восстановлению жирных кислот, продуктами которого будут соответствующие им структуры четных *n*-алканов [54]. Кроме этого, некоторые сульфат-редуцирующие бактерии способны синтезировать октадекан [34]. Несмотря на локальные возникновения сезонной гипоксии в депрессиях дна прибрежных районов залива Петра Великого (Амурского и Уссурийского заливов, акватория возле о. Фуругельма), в целом значения растворенного кислорода в придонных водах по всей акватории залива были выше критического уровня [21]. Тем не менее, значения отношения Pr/Ph почти на всех станциях были ниже 1, что может свидетельствовать о восстановительных условиях среды осадконакопления (см. раздел Органо-геохимические индексы). Известно, что в поверхностном горизонте осадков залива Петра Великого (0–6 см) наблюдалось увеличенное содержание некоторых биогенных веществ, растворенного неорганического углерода и общей щёлочности в поровой воде, что указывает на протекающие процессы анаэробного расщепления ОВ [21]. Принимая во внимание, что в этой работе исследовался поверхностный осадок высотой 5 см, то, следовательно, большая часть его представляла собой слой с подходящими условиями для восстановления жирных кислот или работы анаэробных бакте-

Таблица 2. Состав алифатических углеводородов и значения геохимических индексов в донных отложениях залива Петра Великого.

№ станции	Ранг встречающихся алканов	Максимальный пик	Pr/C ₁₇	Ph/C ₁₈	Pr/Ph	LCPI	HCPI	TCPI	TAR	P _{aq}
83-18	C ₁₂ -C ₂₉	C ₁₄	0.50	0.38	1.32	0.75	2.77	0.82	0.10	0.62
83-23	C ₁₄ -C ₂₁	C ₁₆	1.05	0.78	0.66	0.52	0.53	0.52		
83-35	C ₁₄ -C ₂₁	C ₁₄ , C ₁₆	0.51	0.69	0.63	0.39	0.39	0.39		
83-48	C ₁₂ -C ₂₅	C ₁₆	0.48	0.84	0.53	0.64	0.68	0.64	1.00	
83-61	C ₁₄ -C ₂₀	C ₁₄ , C ₁₆	0.53	0.83	0.69	0.44	0.43			
83-69	C ₁₃ -C ₂₃	C ₁₆	0.48	0.86	0.55	0.50	0.91	0.52	1.00	
83-74	C ₁₃ -C ₂₀	C ₁₄ , C ₁₆	0.48	0.79	0.59	0.64	0.64			
83-79	C ₁₄ -C ₂₁	C ₁₆	0.72	0.78	0.67	0.52	0.28	0.51		
83-87	C ₁₅ -C ₂₁	C ₁₆	0.53	0.86	0.45	0.50	0.28	0.49		
83-92	C ₁₃ -C ₂₁	C ₁₆	0.61	0.86	0.57	0.53	1.02	0.55		
83-94	C ₁₄ -C ₂₇	C ₁₄ , C ₁₆	0.78	0.80	0.81	0.47	0.82	0.52	0.02	1.00
83-95	C ₁₃ -C ₂₀	C ₁₄ , C ₁₆	0.41	0.89	0.56	0.54	0.53			
84-02	C ₁₂ -C ₃₁	C ₁₆ , C ₂₇	0.94	1.04	1.39	0.74	3.98	1.77	1.84	0.48
84-08	C ₁₂ -C ₂₅	C ₁₃ , C ₁₄ , C ₁₆	0.58	1.13	0.90	0.93	2.19	0.96	1.00	
84-14	C ₁₁ -C ₃₁	C ₁₃ , C ₁₄	0.46	0.89	0.82	0.81	3.46	0.99	0.20	0.57
84-16	C ₁₂ -C ₃₁	C ₁₄ , C ₁₆	0.72	0.94	1.08	0.73	2.38	1.12	0.88	0.53
84-18	C ₁₂ -C ₂₀	C ₁₃ , C ₁₄ , C ₁₆	0.70	0.69	1.22	0.72	0.71			
84-24	C ₁₂ -C ₃₁	C ₁₆	0.33	0.60	0.97	0.78	3.16	1.58	1.37	0.54
84-38	C ₁₂ -C ₂₃	C ₁₃	0.47	0.65	1.53	0.92	2.85	0.95	1.00	
84-58	C ₁₄ -C ₂₄	C ₁₆	0.84	0.95	1.96	0.55	0.38	0.52	1.00	
85-01	C ₁₂ -C ₂₅	C ₁₆	0.71	0.76	0.81	0.66	0.72	0.67	1.00	
85-10	C ₁₂ -C ₂₃	C ₁₆	0.32	1.07	0.63	0.95	1.76	1.03	0.14	0.67
85-19	C ₁₂ -C ₂₆	C ₁₃ , C ₁₆	0.63	1.12	0.87	0.66	1.26	0.67	1.00	
85-29	C ₁₂ -C ₂₀	C ₁₆	0.47	0.96	0.52	0.89	2.35	0.94	0.03	1.00
85-32	C ₁₃ -C ₂₈	C ₁₄ , C ₁₆	0.53	0.82	0.94	0.62	0.60			

Примечание. Значения индексов, равные нулю и полученные при нулевых концентрациях алканов в знаменателе, в таблице не указаны.

рий. Стоит отметить, что на данный момент известно крайне малое число микроорганизмов, как аэробов, так и анаэробов, в продукции которых преобладают *n*-алканы с четным числом атомов углерода [42]. В ряде исследований доминирующие концентрации этих соединений в образцах объяснялись деятельностью бактерий и грибов при отсутствии других очевидных факторов [12, 39, 46, 52, 53]. В заливе Петра Великого к настоящему времени, насколько нам известно, особенности синтеза предельных углеводородов микробными сообществами не изучались, тем не менее, этот источник органических соединений нельзя не учитывать.

Еще одна вероятная причина обнаруженных высоких концентраций четных *n*-алканов – антропогенное загрязнение ископаемыми топливами или просачивание углеводородов из нижележащих пород, содержащих термально зрелое ОВ [44]. В некоторых углях было обнаружено сильное преобладание четных структур *n*-алканов над нечетными [38]. Вы-

полнение геофизических и газогеохимических работ, в ходе которых исследовалось содержание метана в водах залива Петра Великого, позволило установить газовые аномалии, которые были приурочены к районам распространения угленосных площадей, зон тектонических нарушений и интрузивных контактов [15]. Сравнительно тяжелые углеводороды способны мигрировать вместе с метаном по зонам разломов в подземные водоносные горизонты и далее к поверхности в донные осадки [43], что могло обусловить особенности композиционного профиля исследуемых углеводородов. Против техногенного загрязнения говорит тот факт, что на станциях пробоотбора, производившегося в локациях с высокой степенью антропогенного воздействия, таких как районы с интенсивным судоходством или места коммунальных стоков, не было зафиксировано аномального содержания короткоцепочечных *n*-алканов четного строения по сравнению с другими станциями. В то время как разломы присутствуют на всей площади залива Петра

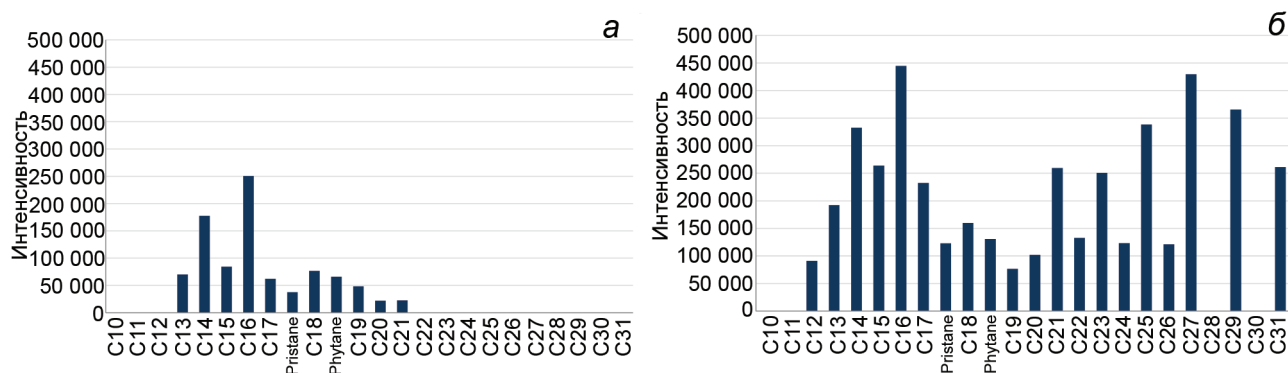


Рис. 2. Примеры а – мономодального (ст. 83-92) и б – бимодального (ст. 84-02) распределения *n*-алканов в заливе Петра Великого.

Великого, что могло повлиять на распространение изучаемых углеводородов по всей акватории.

Кроме всего прочего, пожары или использование древесины в качестве топлива могут приводить к образованию четных структур *n*-алканов, поскольку было установлено, что сжигание или обугливание растительной массы может вызывать термическое разложение длинноцепочечных *n*-алканов до короткоцепочечных гомологов (C_{16} , C_{18} , C_{20}) [55]. Однако, по нашему мнению, этот источник не может служить причиной поступления значительного содержания соединений такого генезиса в донные отложения залива.

Органо-геохимические индексы

Для определения генезиса ОВ и степени его преобразования мы использовали диагностические индексы, разработанные на основе отношений гомологов *n*- и *изо*-алканов (табл. 1).

Индекс TAR (Terrestrial/Aquatic Ratio) указывает на соотношение терригенного и морского осадочного вещества в составе донных отложений, и повышение величин этого индекса происходит с увеличением доли аллохтонного ОВ [29]. Значения $TAR > 1$ и близкие к 1 были получены для части образцов из Амурского залива, что говорит о большой компоненте или даже преобладании терригенного вещества в донных отложениях этого залива, приносимого р. Раздольной.

Индекс P_{aq} характеризует вклад продукции высших растений, различающихся образом жизни. Значения $P_{aq} < 0.1$ соответствуют ОВ, генетически связанному с наземной растительностью, диапазон величин P_{aq} 0.1–0.4 – ОВ, произведенному гелофитами – растениями, погруженными в воду только нижними своими частями, и диапазон P_{aq} 0.4–1 идентифицирует полностью погруженные прикрепленные или свободно плавающие гидрофиты [37]. Значения $P_{aq} = 1$ были установлены для 9 станций пробоотбо-

ра, располагавшихся как во внутренних заливах, так и в открытой части залива Петра Великого. Растения семейства *Zosteraceae* (Взморниковые) являются типичными гидрофитами залива Петра Великого, образующими обширные подводные луга в мелководных шельфовой зоны. Известно, что представители рода *Zostera* (Взморник) производят *n*-алканы с углеродной цепью C_{17} – C_{27} с наиболее высоким содержанием гомологов C_{21} в листьях [31] и C_{23} в корневищах [32]. Таким образом, значения $P_{aq} = 1$ для проб донных отложений мелководных станций являются следствием продукции растущих в прибрежной зоне трав рода *Zostera* (Взморник). На глубоководные станции вещество этих растений, вероятно, поступило вследствие адвекции прибрежных вод в сторону открытой части залива Петра Великого эпизодически формируемыми субмезомасштабными вихрями [8, 36]. Пониженные значения P_{aq} 0.48–0.67 были отмечены для проб, отобранных в акваториях, потенциально подверженных речному влиянию, и, соответственно, уменьшение этого показателя говорит о совместном вкладе как гидрофитов, так и наземных растений.

Индекс нечетности CPI (Carbon Preference Index) используется для определения степени зрелости ОВ. Высокие значения обычно соотносятся со свежим, слабо деградированным ОВ и по мере трансформации биомассы снижаются [41, 51]. Многие нефти обладают тенденцией к равному соотношению четных и нечетных гомологов [30]. Чтобы повысить точность характеристики ОВ мы использовали расчеты CPI отдельно для низкомолекулярных (LCPI) и высокомолекулярных (HCPI) *n*-алканов для установления степени изменения морского и терригенного ОВ, соответственно, а также для всего ранга идентифицированных *n*-алканов (TCPI) с целью выявить загрязнение нефтью и нефтепродуктами [28]. Величины LCPI, HCPI и TCPI изменялись в интервале 0.39–0.95, 0.28–4 и

0.39–1.77, соответственно. Значения LCPI для всех проб и HCPI проб открытой части залива были < 1 , что говорит об интенсивности бактериального преобразования ОВ морского и наземного растительного генезиса на этих акваториях. HCPI > 1 был установлен для станций Амурского и Уссурийского заливов и зоны влияния р. Туманной. Это свидетельствует о слабой степени трансформации ОВ, что, вероятно, обусловлено постоянным поступлением свежего терригенного вещества с речными водами. Возможное присутствие алканов нефти, маркированное величинами TCPI, близкими к 1, было отмечено для Амурского залива и некоторых проб Уссурийского залива.

Отношения Pr/C_{17} и Ph/C_{18} также могут использоваться как показатели бактериальной активности [48, 50] и термически преобразованного зрелого ОВ. Бактерии в первую очередь начинают утилизировать нормальные алканы, а не изомерные, что приводит к возрастанию индексов Pr/C_{17} и Ph/C_{18} . Отношение изопреноидов к n -алканам с ростом катагенеза снижается для всех типов ОВ [24]. Самые высокие значения этих маркеров были найдены для большинства станций Амурского и Уссурийского заливов, характеризующихся высокой продуктивностью и достаточным уровнем растворенного кислорода, что обеспечивает условия для микробной активности. Такие результаты противоречат данным HCPI для внутренних заливов, указывающих на слабое микробиологическое изменение ОВ, и это расхождение может объясняться тем, что поток поступающего свежего ОВ преобладает над скоростью его трансформации. Наиболее низкие значения Pr/C_{17} и Ph/C_{18} , говорящие о присутствии ископаемых топлив, были установлены для станций 83-18, 84-24 и 85-10.

Отношение Pr/Ph считается индикатором окислительно-восстановительных условий раннего диагенеза на основании того, что оба этих соединения являются производными фитила (компонента хлорофилла), однако при наличии контакта биомассы с кислородом образуется пристан, тогда как фитан формируется в анаэробных условиях. Окислительная и восстановительная среды донных отложений характеризуются значениями Pr/Ph выше и ниже 1, соответственно [47]. Следует учитывать, что на данный момент установлено, что предшественником пристана может быть не только фитил хлорофилла, но и α -токоферол, а также это соединение может синтезироваться прокариотами [49]. В большинстве образцов индекс Pr/Ph указывал на восстановительные условия, что, как обсуждалось выше, связано с тем, что отобранные для анализа донные отложения включали в себя окисленный слой и более глубокий – восстановленный. Для некоторых станций Амурского

залива и в зоне влияния р. Туманной значения Pr/Ph были > 1 , что, вероятно, связано как с поступлением уже окисленного речного ОВ, так и с более интенсивным окислением седиментарного ОВ вследствие проникновения насыщенных кислородом распресненных речных вод в придонные горизонты под действием даунвеллинга [21].

Нефтепродукты

Содержание нефтепродуктов в донных отложениях изменялось от 3.7 до 184.1 мг/кг (рис. 3). Рассчитанные средние значения для акваторий заливов второго порядка и шельфа залива Петра Великого показали, что загрязнение нефтепродуктами уменьшалось в ряду Уссурийский залив $>$ Амурский залив $>$ открытая часть залива Петра Великого. Эта тенденция отличается от наблюдаемой в предыдущих годах ситуации, когда Амурский залив демонстрировал более высокий уровень загрязнения донных отложений нефтяными углеводородами, чем Уссурийский [25]. Основным источником нефтепродуктов в Амурском заливе – это поверхностные стоки и стоки рек, дренирующих промышленный и урбанизированный ландшафт городов Владивосток и Уссурийск [9, 26]. Уссурийский залив также принимает сточные воды населенных пунктов (в том числе и г. Владивостока), однако, кроме этого, залив является местом интенсивного трафика судов различного типа, включая контейнеровозы и танкеры. Вследствие изменения логистических цепочек идет увеличение числа судов, проходящих через залив и стоящих на рейдах, что приводит к росту количества инцидентов, связанных с разливом нефтепродуктов. Вероятно, с этим связано то, что максимальная концентрация нефтепродуктов наблюдалась на ст. 85-19, расположенной рядом с внешним рейдом порта Владивосток. В шельфовой зоне залива Петра Великого наиболее загрязненной была ст. 83-18, куда нефтепродукты могли поступить как со стоком р. Туманной [33], так в результате протечек с северокорейских рыболовецких судов, многочисленных в этом районе Японского моря и массово проникающих в южную часть российской экономической зоны [8].

По классификации, предложенной В.И. Уваровой для оценки загрязнения донных отложений нефтяными углеводородами [23], осадки делятся на следующие группы: «слабозагрязненные» (от 0.005 до 0.025 г/кг), «умеренно загрязненные» (от 0.025 до 0.055 г/кг), «загрязненные» (от 0.055 до 0.205 г/кг), «грязные» (0.205–0.500 г/кг) и «очень грязные» (выше 0.500 г/кг). Исходя из этого, к загрязненным донным отложениям можно отнести пробы ст. 85-19, находящейся рядом с внешним рейдом порта Владивосток, и ст. 84-16, также расположенной в зоне активного

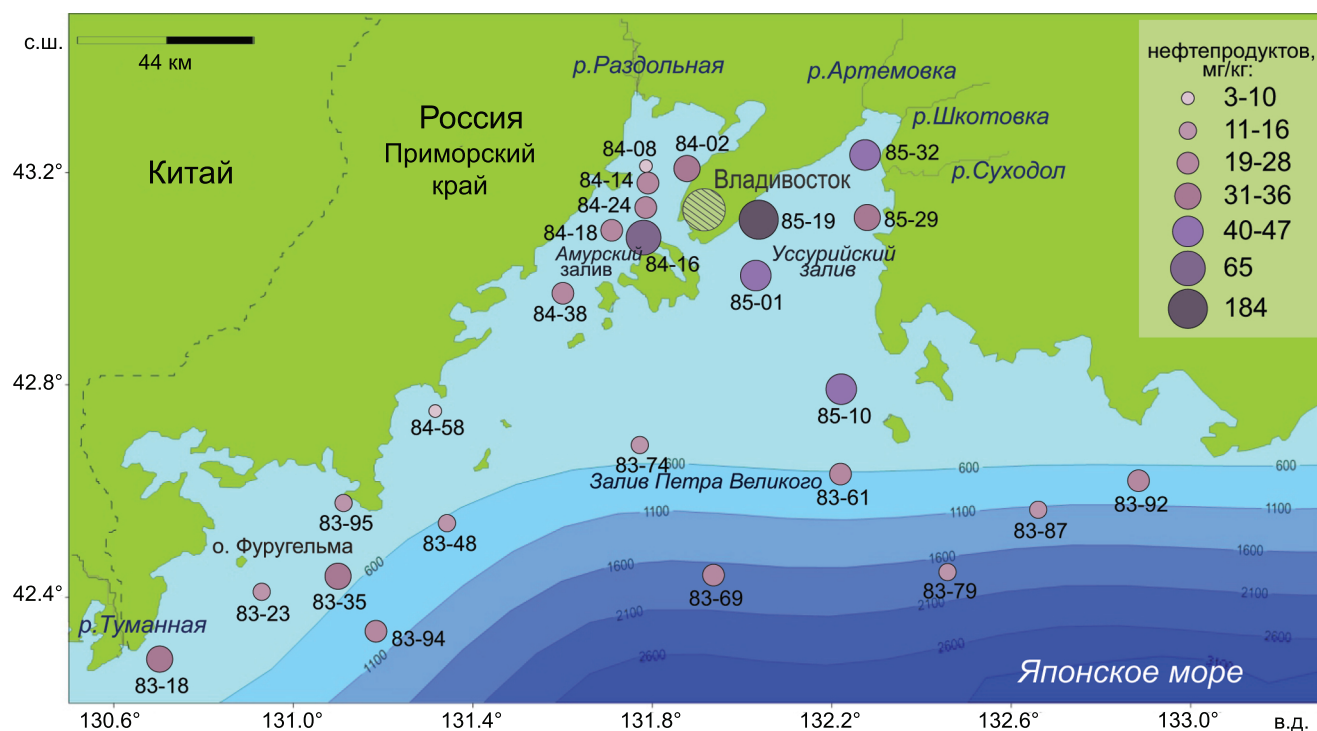


Рис. 3. Содержание нефтепродуктов в донных отложениях залива Петра Великого.

трафика морского транспорта. Все осадки открытой части залива Петра Великого кроме ст. 83-18 и части Амурского залива относятся к слабозагрязненным. На остальных станциях Амурского и Уссурийского заливов донные отложения характеризуются как умеренно загрязненные.

Классификация [10] учитывает влияние содержания нефтепродуктов на состояние сообществ зообентоса, и согласно ей уровни загрязнения распределены следующим образом: фоновый (содержание нефтепродуктов <20 мг/кг), слабый (21–50 мг/кг), умеренный (51–150 мг/кг), сильный (160–500 мг/кг), экстремальный (501–1000 мг/кг), критический (> 5000 мг/кг). Соответственно этому, нефтяное загрязнение большинства донных отложений залива Петра Великого является слабым, что характеризуется начальным изменением количественных показателей бентоса, а также приводит к стимуляции численности и биомассы сапрофитных и нефтеокисляющих микроорганизмов, а также увеличению видового разнообразия. Однако присутствуют исключения. Образец, отобранный на ст. 84-16 в Амурском заливе вблизи Владивостока, оценивается как умеренно загрязненный. Такой уровень загрязнения сопровождается выпадением из сообщества чувствительных видов и перестройкой в сторону преобладания наиболее устойчивых. Проба ст. 85-19 (Уссурийский залив)

является сильно загрязненной, вследствие чего в локации пробоотбора может быть выражено снижение видового разнообразия и количественных показателей как отдельных групп, так и зообентоса в целом.

Таким образом, в целом, в донных отложениях залива Петра Великого преобладало автохтонное ОВ с признаками бактериальной трансформации и, вероятно, включениями углеводов, мигрировавших из органогенных нижележащих пород. Мелководные районы характеризовались дополнительным поступлением ОВ, произведенного прибрежными гигрофитами, и терригенного ОВ, принесенного реками. Основное загрязнение нефтяными углеводородами наблюдалось во внутренних заливах (Амурском и Уссурийском) и было связано в первую очередь с эксплуатацией морского транспорта.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-27-00128, <https://rscf.ru/project/24-27-00128/>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беляев Н.А., Пересыпкин В.И., Поняев М.С. Органический углерод воды, взвеси и верхнего слоя донных осадков западной части Карского моря. *Океанология*. 2010. Т. 50, № 5. С. 748–757.
2. Владимиров В.А. Разливы нефти: причины, масштабы, последствия // *Стратегия гражданской защиты: проблемы и исследования*. 2014. Т. 4, № 1. С. 217–229.

3. Воробьев Д.С. Влияние нефти и нефтепродуктов на макрозообентос // Изв. Томского политехнического университета. 2006. Т. 309, № 3. С. 42–45.
4. Галышева Ю.А., Пелех А.Д., Бойченко Т.В., Нестерова О.В., Яковлева А.Н. Органическое вещество в экосистеме залива Владимира (Японское море): ресурс питания и возможный фактор экологического риска // Морской биологический журнал. 2023. Т. 8, № 2. С. 18–41.
5. Грузооборот морских портов России за 12 месяцев 2022 г. // Ассоциация морских торговых портов URL: <https://www.morport.com/> (дата обращения: 08.06.2023).
6. Грузооборот портов Приморского края к 2030 году возрастет в 2 раза // ПортНьюс URL: <https://portnews.ru/> (дата обращения: 16.02.2024).
7. Гуславский А.И., Канарская З.А. Перспективные технологии очистки воды и почвы от нефти и нефтепродуктов // Вестн. Казанского технологического университета. 2011. № 20. С. 191–199.
8. Дубина В.А., Катин И.О., Нестеренко В.А., Плотников В.В., Круглик И.А., Дабижа М.К., Черномырдина И.Н. Оценка рыболовного трафика в Японском море по данным ночных съемок радиометров VIIRS // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. 2019. Т. 16, № 1. С. 239–242.
9. Лосев О.В. Содержание тяжелых металлов и нефтепродуктов в донных отложениях залива Углового (залив Петра Великого, Японское море) // Вестн. ДВО РАН. 2020. Т. 5, № 213. С. 104–115.
10. Михайлова Л.В., Исаченко-Боме Е.А. Разработка и апробация норматива содержания нефти в донных отложениях поверхностных водных объектов // Водные ресурсы. 2012. Т. 39, № 5. С. 530–542.
11. Моргунова И.П., Литвиненко И.В., Щербаков В.А. Природа аномалий распределения органического вещества в донных отложениях Залива Петра Великого (Японское море) // Геология морей и океанов: Материалы XX международной научной конференции (Школы) по морской геологии. 2013. Т. IV. С. 111–115.
12. Моргунова И.П., Семенов П.Б., Крылов А.А., Куршева А.В., Литвиненко И.В., Малышев С.А., Минами Х., Хачикубо А., Земская Т.И., Хлыстов О.М. Углеводородные молекулярные маркеры в донных осадках зон фокусированной разгрузки флюидов озера Байкал // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2018. Т. 13, № 4. С. 1. DOI: 10.17353/2070-5379/40_2018
13. Мотычко В.В., Опекунов А.Ю., Котов С.Р., Соколов Г.Н., Щербаков В.А., Карташев А.О., Константинов В.М., Слинченков В.И., Самойлович Ю.Г. Морфолитогенетическая характеристика залива Петра Великого (Японское море) // Известия Русского географического общества. 2015. Т. 147, № 1. С. 21–37.
14. Немировская И.А. Углеводороды в водах и донных осадках Баренцева моря в период изменчивости ледового покрова // Геохимия. 2020. Т. 65, № 7. С. 679–692.
15. Окулов А.К., Обжиров А.И., Щербаков В.А., Мишукова Г.И., Окулов А.К. Геологические условия газонасности прибрежно-шельфовой зоны залива Петра Великого (Японское море) // Тихоокеан. геология. 2019. Т. 38, № 2. С. 56–62. DOI: 10.30911/0207-4028-2019-38-2-56-62
16. Патин С.А. Нефть и экология континентального шельфа. В 2-х т. Т. 1: Морской нефтегазовый комплекс: состояние, перспективы, факторы воздействия. М.: Изд-во ВНИРО, 2017. 326 с.
17. ПНД Ф 16.1:2.21-98. Методика измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «флюорат-02» (М 03-03-2012). М., 1998 г., изд. 2012 г. 33 с.
18. Романкевич Е.А., Ветров А.А. Углерод в Мировом океане / М.: ООО «Издательство ГЕОС», 2021. 352 с.
19. Ростов И.Д., Рудых Н.И., Ростов В.И. Межгодовая динамика уровня загрязненности акваторий залива Петра Великого за последние 40 лет // Вестн. ДВО РАН. 2015. №6 (184). С. 49–63.
20. Тищенко П.Я., Семкин П.Ю., Тищенко П.П., Звалинский В.И., Барабанщиков Ю.А., Михайлик Т.А., Сагалаев С.Г., Швецова М.Г., Шкирникова Е.М., Шулькин В.М. Гипоксия придонных вод эстуария реки Раздольная // Докл. АН. 2017. Т. 476, № 5. С. 576–580. DOI 10.7868/S0869565217290217.
21. Тищенко П.Я., Барабанщиков Ю.А., Волкова Т.И., Марьяш А.А., Михайлик Т.А., Павлова Г.Ю., Сагалаев С.Г., Тищенко П.П., Ходоренко Н.Д., Шкирникова Е.М., Швецова М.Г. Диагенез органического вещества верхнего слоя донных отложений залива Петра Великого в местах проявления гипоксии // Геохимия. 2018. № 2. С. 185–196. DOI: 10.7868/S0016752518010090.
22. Тищенко П.Я., Семкин П.Ю., Павлова Г.Ю., Тищенко П.П., Лобанов В.Б., Марьяш А.А., Михайлик Т.А., Сагалаев С.Г., Сергеев А.Ф., Тибенко Е.Ю., Ходоренко Н.Д., Чичкин Р.В., Швецова М.Г., Шкирникова Е.М. Гидрохимия эстуария реки Туманной (Японское море) // Океанология. 2018. Т. 58, № 2. С. 192–204. DOI: 10.7868/S003015741802003X.
23. Уварова В.И. Современное состояние уровня загрязненности вод и грунтов ОбьИртышского бассейна // Сб. науч. тр. ГосНИОРХ. Вып. 305. 1989. С. 23–33.
24. Фомин А.Н. Методы диагностики уровня зрелости органического вещества // Изв. ТПУ. 2002. №V. 305, № 8. С. 91–93.
25. Чернова А.С., Лишавская Т.С., Севастьянов А.В. Концентрации загрязняющих веществ в заливе Петра Великого (Японское море) в 2004–2008 гг. // Изв. ТИНРО. 2011. Т. 164. С. 330–339.
26. Черняев А.П., Зык Е.Н., Лягуша М.С. Содержание общих и полиароматических углеводородов в донных отложениях Амурского залива (Японское море) // Науч. тр. Дальрыбвтуза. 2016. Т. 38. С. 20–26.
27. Янкевский А.В., Ганченко Д.Д., Чернева Е.В., Щерба В.А. Экологические проблемы добычи нефти и газа на шельфе Мирового океана // Интернет-журнал «Наукоеведение». 2017. Т. 9, № 6. URL: <https://naukovedenie.ru/PDF/45TVN617.pdf>
28. Aboul-Kassim T.A.T., Simoneit B.R.T. Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Particulate Fallout of Alexandria, Egypt: Sources and Implications // Environmental Science & Technology. 1995. V. 29, № 10. P. 2473–2483. DOI: 10.1021/es00010a004
29. Bourbonniere R.A., Meyers P.A. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. // Limnology and Oceanography. 1996. V. 41, N 2. P. 352–359. DOI: 10.4319/lo.1996.41.2.0352
30. Bray E.E., Evans E.D. Distribution of n-paraffins as a clue

- to recognition of source beds // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1961. V. 22, N 1. P. 2–15. DOI: 10.1016/0016-7037(61)90069-2
31. Canuel E.A., Freeman K.H., Wakeham S.G. Isotopic compositions of lipid biomarker compounds in estuarine plants and surface sediments // *Limnology and Oceanography*. 1997. V. 42, N 7. P. 1570–1583. DOI: 10.4319/lo.1997.42.7.1570
 32. Chevalier N., Savoye N., Dubois S., Lama M.L., David V., Lecoart P., le Menach K., Budzinski H. Precise indices based on n-alkane distribution for quantifying sources of sedimentary organic matter in coastal systems // *Organic Geochemistry*. 2015. N 88. P. 69–77. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2015.07.006
 33. Chizhova T., Koudryashova Y., Prokuda N., Tishchenko P., Hayakawa K. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the estuaries of two rivers of the Sea of Japan // *Int J Env Res Pub He*. 2020. 17. 6019.
 34. Davis J.B. Paraffinic hydrocarbons in the sulfate-reducing bacterium *Desulfovibrio desulfuricans* // *Chemical Geology*. 1968. V. 3, T. 2. P. 155–160. DOI: 10.1016/0009-2541(68)90007-7
 35. Eglinton G., Hamilton R.J. Leaf Epicuticular Waxes // *Science*. 1967. T. 156. P. 1322–1335. DOI: 10.1126/science.156.3780.1322
 36. Fayman P.A., Salyuk P.A., Budyansky M.V., Burenin A.V., Didov A.A., Lipinskaya N.A., Ponomarev V.I., Udalov A.A., Morgunov Y.N., Uleysky M.Y., Shkramada S.S., Pichugin M.K. Transport of the Tumen River water to the Far Eastern Marine Reserve (Posyet Bay) based on in situ, satellite data and Lagrangian modeling using ROMS current velocity output // *Mar Pollut Bull*. 2023. T 194 (Pt B): P. 115414. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2023.115414
 37. Ficken K.J., Li B., Swain D.L., Eglinton G. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes // *Organic Geochemistry*. 2000. V. 31, N 7–8. P. 745–749. DOI: 10.1016/s0146-6380(00)00081-4
 38. Grimalt J., Albaiges J., Alexander G., Hazai I. Predominance of even carbon-numbered n-alkanes in coal seam samples of Nograd Basin (Hungary) // *Natur wissenschaften*. 1986. V. 73, N 12. P. 729–731. DOI: 10.1007/bf00399242
 39. Grimalt J., Albaigés J. Sources and occurrence of C₁₂–C₂₂ n-alkane distributions with even carbon-number preference in sedimentary environments // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1987. T. 51, N 6. P. 1379–1384. DOI: 10.1016/0016-7037(87)90322-x
 40. Hedges J.I., Keil R.G. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Marine Chemistry* // *Marine Chemistry*. 1995. V. 49, N 2–3. P. 137–139. DOI: 10.1016/0304-4203(95)00013-h
 41. Herrera-Herrera A.V., Leierer L., Jambrina-Enríquez M., Connolly R., Mallol C. Evaluating different methods for calculating the Carbon Preference Index (CPI): Implications for palaeoecological and archaeological research // *Organic Geochemistry*. 2020. N 146. P. 104056. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2020.104056
 42. Ladygina N., Dedyukhina E.G., Vainshtein M.B. A review on microbial synthesis of hydrocarbons // *Process Biochemistry*. 2006. V. 41, N 5. P. 1001–1014. DOI: 10.1016/j.procbio.2005.12.007
 43. Li Y., Pang L., Wang Z., et al. Geochemical Characteristics and Significance of Organic Matter in Hydrate-Bearing Sediments from Shenhu Area, South China Sea // *Molecules*. 2022. V. 27, N 8. P. 2533. DOI: 10.3390/molecules27082533
 44. Lichtfouse É., Bardoux G., Mariotti A., Balesdent J., Ballentine D.C., Macko S.A. Molecular, ¹³C, and ¹⁴C evidence for the allochthonous and ancient origin of C₁₆–C₁₈ n-alkanes in modern soils // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1997. V. 61, N 9. P. 1891–1898. DOI: 10.1016/s0016-7037(97)00021-5
 45. Moshchenko A.V., Belan T.A., Oleynik E.V. Influence of contamination on soft-bottom communities in Peter the Great Bay, Sea of Japan: choice of variables // *Ecological Studies and the State of the Ecosystem of Amursky Bay and the Estuarine Zone of the Razdolnaya River (Sea of Japan)*. V. 2. Vladivostok: Dalnauka, 2009. 332 p.
 46. Nishimura M., Baker E.W. Possible origin of with a remarkable even-to-odd predominance in recent marine sediments // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1986. V. 50, N 2. P. 299–305. DOI: 10.1016/0016-7037(86)90178-x
 47. Peters K.E., Moldowan J.M. The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. Englewood Cliffs, N.J.: Prentice Hall, 1993. 363 p.
 48. Prartono T., Dwinovantyo A., Syafrizal S., Syakti A.D. Potential Use of Deep-Sea Sediment Bacteria for Oil Spill Biodegradation: A Laboratory Simulation // *Microorganisms*. 2022. V. 10, N 8. P. 1616. DOI: 10.3390/microorganisms10081616
 49. Rontani J.-F., Bonin P. Production of pristane and phytane in the marine environment: role of prokaryotes // *Research in Microbiology*. 2011. V. 162, N 9. P. 923–933. DOI: 10.1016/j.resmic.2011.01.012
 50. Shanmugam G. Significance of Coniferous Rain Forests and Related Organic Matter in Generating Commercial Quantities of Oil, Gippsland Basin, Australia // *AAPG Bulletin*. 1985. V. 69, N 8. P. 69. DOI: 10.1306/ad462bc3-16f7-11d7-8645000102c1865d
 51. Thomas C.L., Jansen B., van Loon E.E., Wiesenberger G.L. Transformation of n-alkanes from plant to soil: a review // *SOIL Discussions*. 2021. P. 1–40.
 52. Walker J.D., Cooney J.J. Aliphatic hydrocarbons of *Cladosporium resinae* cultured on glucose, glutamic acid, and hydrocarbons // *Appl Microbiol*. 1973. V. 26, N 5. P. 705–708. DOI: 10.1128/am.26.5.705-708.1973
 53. Wang Y., Fang X., Zhang T., Li Y., Wu Y., He D., Wang Y. Predominance of even carbon-numbered n-alkanes from lacustrine sediments in Linxia Basin, NE Tibetan Plateau: Implications for climate change // *Applied Geochemistry*. 2010. V. 25, N 10. P. 1478–1486. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2010.07.002
 54. Welte D.H., Ebhardt G. Distribution of long chain n-paraffins and n-fatty acids in sediments from the Persian Gulf // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1968. V. 32, N 4. P. 465–466. DOI: 10.1016/0016-7037(68)90080-x
 55. Wiesenberger G.L.B., Lehdorff E., Schwark L. Thermal degradation of rye and maize straw: Lipid pattern changes as a function of temperature // *Organic Geochemistry*. 2009. V. 40, N 2. P. 167–174. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2008.11.004

Рекомендована к печати А.И. Ханчуком

после доработки 20.12.2024 г.

принята к печати 29.12.2024 г.

ORGANIC MATTER AND OIL-CONTAMINATED BOTTOM SEDIMENTS IN PETER THE GREAT BAY (SEA OF JAPAN)

D.A. Isakova^{a,b}, Yu.V. Kudryashova^a, T.L. Chizhova^a, N.S. Polonik^a

*^aIlychev Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia;
e-mail: isakova.da@students.dvfu.ru, koudryashova@poi.dvo.ru, chizhova@poi.dvo.ru*

^bFar Eastern Federal University, Vladivostok, Russia; e-mail: nikpol@poi.dvo.ru

This study focused on the origin of organic matter (OM) and its spatial distribution in the bottom sediments of Peter the Great Bay, as well as assessing the contamination by oil products. Low-molecular compounds with an even number of carbon atoms dominate the composition of n- and iso-alkanes. The compositional profile of saturated hydrocarbons and their ratios indicate a predominantly marine origin of organic matter, along with signs of bacterial transformation. Coastal zones are characterized by additional sources of organic matter, such as terrigenous runoff and coastal macrophytes, specifically plants of the genus *Zostera* (Eelgrass). Evidence of macrophyte presence was reported at deep-sea stations, presumably associated with the transport of coastal organic matter by episodic submesoscale eddies. In general, oil contamination of bottom sediments in Peter the Great Bay was assessed as weak; however, highly contaminated sediments were found locally in coastal areas with heavy maritime traffic, which may negatively affect the species diversity of the studied water areas.

***Key words:* organic matter, n-alkanes, organo-geochemical markers, oil products, bottom sediments, Peter the Great Bay, Sea of Japan.**