

УДК 504.054

ЭКОГЕОХИМИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДОННЫХ
ОСАДКОВ, МОРСКОЙ ВОДЫ И ПОВЕРХНОСТНОГО МИКРОСЛОЯ
НА ПОЛИГОНАХ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

© 2012 г. А. К. Амбросимов, З. И. Верховская

Институт океанологии РАН

117997 Москва, Нахимовский просп., 36

Поступила в редакцию 09.02.10

Изложены результаты мониторинговых исследований содержания органического вещества в донных осадках, воде и поверхностном микрослое, полученных в экспедициях 2000–2004 гг. в северо-западной части Каспийского моря.

Ключевые слова: морская вода, донные осадки, поверхностный микрослой, нефтяные углеводороды, химико-битумологические исследования, нормальные алканы, основные изопреноиды, индивидуальные углеводороды.

Нефть и растворенное рассеянное органическое вещество (**ОВ**) донных осадков и воды содержат сходные по составу классы органических соединений, в том числе углеводороды (**УВ**). Они могут поступать в поверхностные осадки, а затем в морскую воду из нижележащих толщ при миграционных процессах. В связи с этим большое значение приобретает системный анализ и оценка геохимического фонового состояния морской среды, особенно в районах разработки нефтяных и газовых месторождений. Детальные химико-битумологические исследования **ОВ** донных осадков [4], а также геохимические анализы морской воды и поверхностного микрослоя (**ПМС**) на уровне молекулярных структур позволяют определить источники и пути поступления **УВ**. Кроме того, только мониторинговые исследования помогут выявить направленность происходящих в экосистеме изменений. Исследования проводились на полигонах “Чистая Банка”, “Жемчужный” и над нефтегазоносными структурами Северного Каспия: Ракушечной, Сарматской, им. Ю.Корчагина, “Дружба” и Хвалынской.

Полигон “Чистая банка” размером 20 × 30 км и глубинами 1.2–2.7 м располагался между о. Чистая Банка и Волго-Каспийским каналом (**ВКК**, или Бахтемир). Станции отбора проб были расположены на субширотных профилях с расстояниями 5 км друг от друга (рис. 1).

Полигон “Жемчужный” с глубинами ~5–6 м располагался между банкой “Средняя Жемчужная” на юго-западе и о. Малый Жемчужный на северо-востоке (рис. 1).

В табл. 1 представлено описание отобранных проб. Образцы донных осадков были получены в

экспедиции на полигоне “Чистая Банка” в северо-западной части Каспийского моря. На анализ взяты образцы с 33 станций в верхнем трехсантиметровом слое донных осадков.

Химико-битумологические исследования донных осадков проводились в стационарных условиях. Определение органического и карбонатного углерода проводилось на экспресс-анализаторе АН-7529. Содержание органического углерода ($C_{орг}$) в исследованных образцах колеблется от 0.03% до 3.18%, составляя в среднем 0.45%. Максимальные значения $C_{орг}$ относятся к образцам, взятым в районе **ВКК**. Содержание $CaCO_3$ меняется от 1.33 до 13.66%. Среднее значение составляет 4.37%. Повышенные концентрации $C_{орг}$ также зарегистрированы в осадках на станциях, приуроченных к **ВКК**. **ОВ** осадков отличается низким выходом хлороформенного битумоида (**ХБА**), что характерно в целом для осадков Северного Каспия. Его содержание колеблется в пределах 0.0013–0.0083%.

Таблица 1. Количество проб осадков, воды и ПМС, отобранных в экспедициях 2000–2004 гг.

Год	Количество образцов		
	осадки	вода	ПМС
2000	33		
2001		10	10
2003	6	20	20
2004		17	

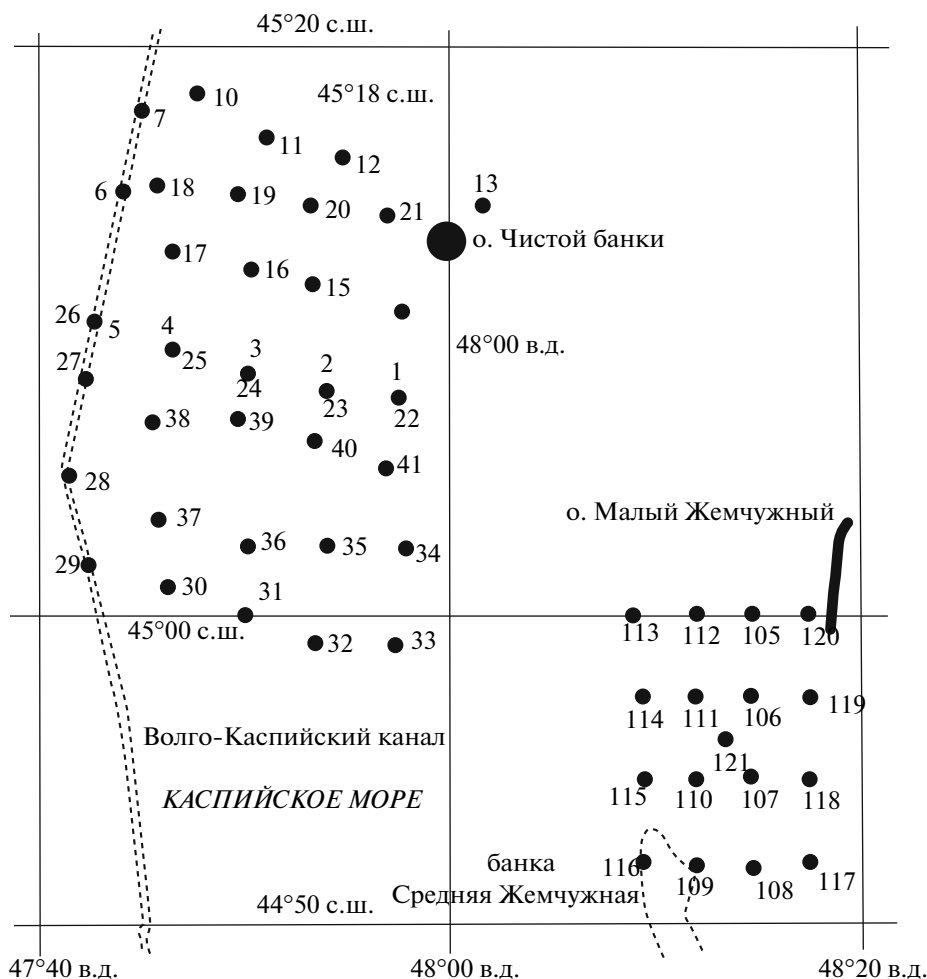


Рис. 1. Карта-схема полигонов “Чистая Банка” и “Жемчужный” в 2000–2003 гг. в экспедициях ИО РАН в Каспийском море.

На станциях, приуроченных к ВКК, ХБА имеет максимальные значения 0.0183, 0.0131 и 0.0135%. В групповом составе ХБА концентрации УВ-фракции изменяются от 5.55 до 50%, спирто-бензольных смол (СПБ смол) – от 16.66 до 93%. Можно отметить в составе ХБА низкие концентрации фракции асфальтенов. Наиболее информативная группа в составе УВ-фракции – нормальные алканы (н-алканы), представленные широким спектром – от C_{13} до C_{35} [1]. Они относятся к наиболее стабильным соединениям, что способствует почти полному сохранению и накоплению их в осадках. На газо-жидкостном хроматографе Intersmat GCRI-2 был получен качественный и количественный состав индивидуальных УВ C_{13} – C_{35} . На диаграммах представлены распределения концентраций н-алканов в образцах донных осадков, собранных на станциях полигона “Чистая Банка” в августе 2000 г. (рис. 2).

В табл. 2 представлены наиболее важные параметры распределения УВ в донных осадках и

основных изопреноидов – пристана (iC_{19}) и фитана (iC_{20}), полученных на станциях полигона “Чистая Банка”. Концентрации н-алканов в осадках условно можно разбить на четыре группы. Для первой характерно равномерное чередование четных и нечетных алканов. Отличие второй группы – резкое увеличение УВ C_{17} , что свидетельствует о появлении в составе УВ сапропелевой органики. Третья группа характеризуется бимодальным распределением УВ с повышенными концентрациями в высокомолекулярной области. В четвертой – смещение повышенного содержания УВ в низкомолекулярную область. В большинстве исследованных образцов осадков присутствуют основные изопреноидные УВ, и почти во всех пробах отношение iC_{19} к iC_{20} меньше 1, что еще раз подтверждает присутствие нефтяных УВ. Результаты химико-битуминологических исследований донных осадков свидетельствуют о значительной неоднородности в распределении содержания и состава ОВ. Чередование зон повы-

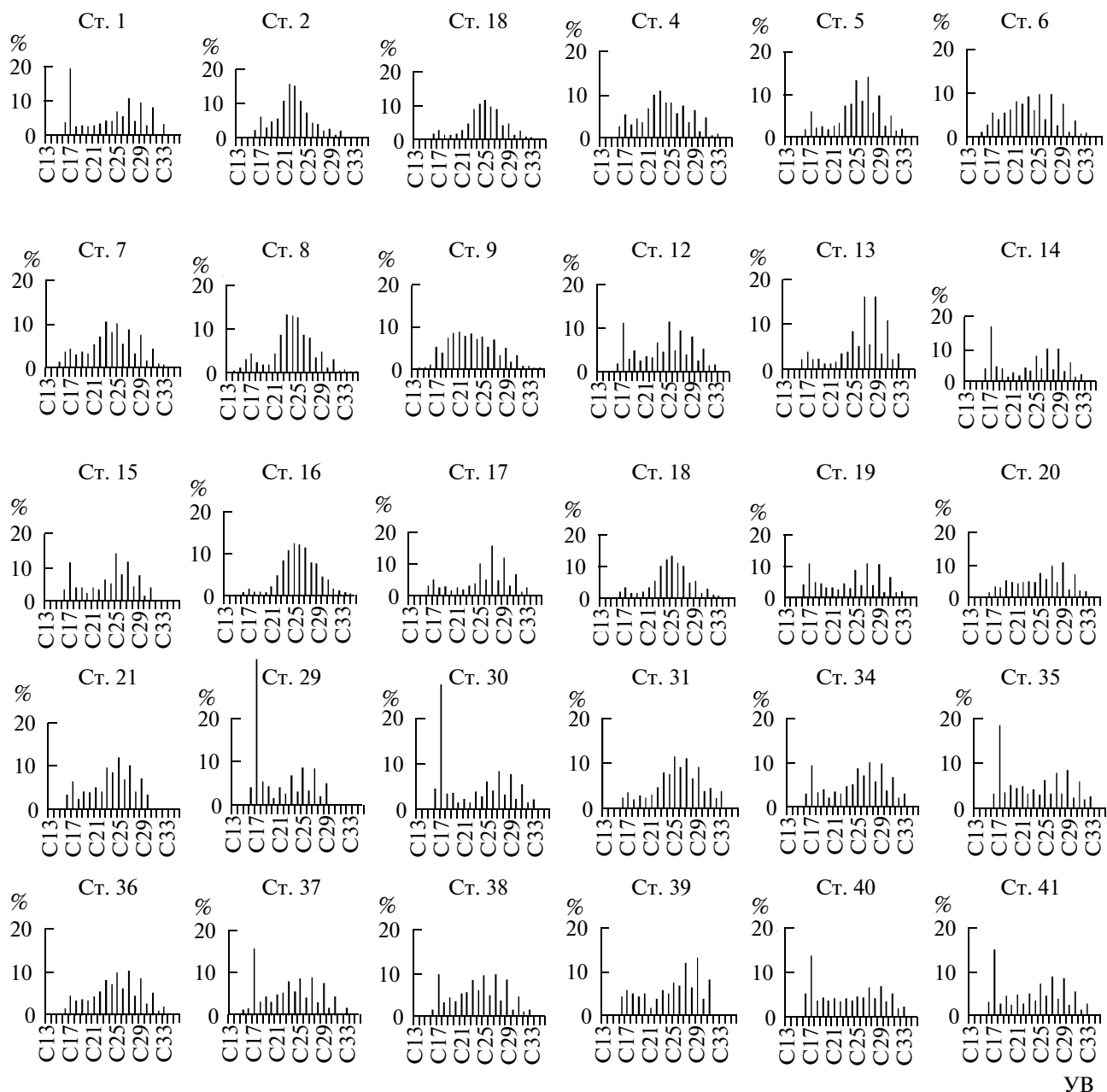


Рис. 2. Диаграмма распределения концентраций *n*-алканов в образцах донных осадков, отобранных на станциях полигона "Чистая Банка" в августе 2000 г.

пешенных и пониженных концентраций $S_{орг}$, по-видимому, отражает влияние речного стока и морских течений, формирующихся под воздействием ветров. Имеет значение также и гранулометрический состав осадков. Зафиксированные на станциях вблизи ВКК аномально высокие содержания $S_{орг}$, ХБА, спирто-бензольных смол (СПБ-смол) и УВ свидетельствуют о техногенном загрязнении осадков, возможно — нефтепродуктами. Равномерное распределение четных и нечетных *n*-алканов (индекс нечетности немногим

менее 1) подтверждает присутствие в осадках нефтяных УВ. Однако одни только УВ не позволяют реально оценить уровень загрязнения морской воды и осадков. Индикатором загрязнения морской среды нефтепродуктами могут служить комплексные исследования ОВ, его битумологические характеристики с учетом фоновых значений [3].

Для более полной экологической оценки влияния нефтяного загрязнения на морские экосистемы были проведены исследования фракции

Таблица 2. Содержание n-алканов и основных изопреноидов в донных осадках в августе 2000 г.

№ станции	Координаты		Сумма УВ, %		нч/ч	iC_{19}/iC_{20}
	N	E	C ₁₃ —C ₂₄	C ₂₅ —C ₃₅		
1	45°07.347'	47°57.491'	45.37	50.92	2.39	1.00
2	45°07.490'	47°53.701'	71.58	22.35	1.18	0.78
3	45°08.089'	47°50.015'	36.36	57.38	1.89	1.00
4	45°08.869'	47°46.301'	56.16	39.99	1.42	0.38
5	45°09.833'	47°42.849'	34.73	61.63	1.77	0.69
6	45°14.001'	47°43.960'	55.78	39.73	1.78	1.00
7	45°16.659'	47°44.847'	49.96	43.18	1.57	0.87
8	45°19.305'	47°45.710'	53.88	43.47	1.24	0.93
9	45°21.886'	47°46.532'	59.17	35.66	1.35	0.35
12	45°15.075'	47°54.863'	43.22	50.74	2.14	0.65
13	45°15.384'	47°58.786'	23.10	72.75	2.37	0.77
14	45°10.066'	47°57.604'	44.67	49.33	2.28	1.00
15	45°10.857'	47°53.895'	44.03	51.14	2.02	1.00
16	45°11.493'	47°50.203'	32.69	65.15	1.11	1.00
17	45°11.972'	47°46.441'	29.36	63.87	2.09	0.92
18	45°14.113'	47°45.570'	43.92	53.50	1.21	0.62
19	45°14.054'	47°49.468'	43.05	51.71	2.06	0.41
20	45°13.639'	47°53.203'	39.95	54.66	1.60	0.71
21	45°12.996'	47°56.907'	48.48	44.21	1.48	0.70
28	45°04.419'	47°41.621'	Следы	Следы		
29	45°01.744'	47°42.446'	66.34	27.80	3.20	0.74
30	45°00.814'	47°46.181'	51.94	41.43	2.58	0.95
31	45°00.000'	47°49.863'	37.29	62.69	1.39	
32	44°59.000'	47°53.324'	Следы	Следы		
33	44°58.948'	47°57.269'	»	»		
34	45°02.209'	47°57.692'	37.39	57.14	1.71	0.75
35	45°02.140'	47°54.161'	50.81	42.49	2.22	0.92
36	45°02.279'	47°50.211'	43.00	51.88	1.57	0.68
37	45°03.186'	47°47.155'	53.71	41.48	2.32	0.80
38	45°06.279'	47°45.590'	49.33	47.02	1.90	0.80
39	45°06.628'	47°49.789'	41.38	58.59	1.45	
40	45°05.523'	47°53.416'	47.28	40.83	1.54	0.61
41	45°04.593'	47°55.578'	44.65	45.52	2.30	0.65

Таблица 3. Распределение *n*-алканов и основных изопреноидов в морской воде в июне 2001 г.

Номер станции*	Координаты		Сумма УВ, %		нч/ч	iC_{19}/iC_{20}
	N	E	C ₁₃ –C ₂₄	C ₂₅ –C ₃₅		
1/73	45°07.347'	47°57.491'	45.37	50.27	1.02	1.09
4/76	45°08.883'	47°46.217'	63.89	28.66	1.48	0.67
5/77	45°09.833'	47°42.849'	35.45	57.59	1.45	0.90
10/79	45°17.032'	47°47.790'	50.40	38.77	1.30	1.33
13/80	45°15.253'	47°58.961'	54.20	32.91	1.21	0.82
113	44°59.967'	48°09.509'	42.62	50.88	1.72	1.17
116	44°51.877'	48°09.373'	67.91	14.93	1.31	1.09
117	44°51.965'	48°17.473'	Следы	Следы		
120	45°00.089'	48°17.582'	»	»		
121	44°55.925'	48°13.475'	»	»		

* Здесь и в табл. 4–6 числитель – номер станции на полигоне, знаменатель – порядковый номер станций.

Таблица 4. Распределение *n*-алканов и основных изопреноидов в ПМС на полигонах “Чистая Банка” и “Жемчужный” в июне 2001 г.

Номер станции	Координаты		Сумма УВ, %		нч/ч	iC_{19}/iC_{20}
	N	E	C ₁₃ –C ₂₄	C ₂₅ –C ₃₅		
1/73	45°07.347'	47°57.491'	40.17	54.34	1.22	0.71
4/76	45°08.883'	47°46.217'	24.65	73.02	1.64	1.56
5/77	45°09.833'	47°42.849'	30.89	65.10	1.42	1.44
10/79	45°17.032'	47°47.790'	41.89	53.93	1.55	0.75
13/80	45°15.253'	47°58.961'	27.68	66.32	1.48	1.15
113	44°59.967'	48°09.509'	42.90	57.09	1.29	Следы
116	44°51.877'	48°09.373'	37.07	56.17	1.34	0.72
117	44°51.965'	48°17.473'	32.73	61.54	1.27	1.24
120	45°00.089'	48°17.582'	20.03	75.12	1.72	1.47
121	44°55.925'	48°13.475'	46.05	42.52	0.91	0.71

липидов, выделенных из морской воды и поверхностного микрослоя. Липиды – основная часть всех природных объектов, они объединяют большой спектр химических соединений [2].

Основные результаты исследований УВ воды и ПМС в экспедициях 2001–2003 гг. представлены в табл. 3–6. Данные станций 73–80 2001 г. – это повторение наблюдений на станциях 1–13 2000 г.,

Таблица 5. Распределение *n*-алканов и основных изопреноидов в морской воде на полигоне “Чистая Банка” и над нефтеносными структурами в июле 2003 г. (пробы ПМС 1–С – отбор 03.07.2003, А5–А12 – 10.07.2003, 1/2–С – 15.07.2003)

Номер станции	Координаты		Сумма УВ, %		нЧ/ч	iC_{19}/iC_{20}
	N	E	$C_{13}-C_{24}$	$C_{25}-C_{35}$		
1	45°07.347'	47°57.491'	52.76	40.12	2.33	0.63
5	45°15.253'	47°58.961'	45.94	49.11	2.66	0.67
4	45°17.032'	47°47.790'	62.97	32.87	2.61	1.10
10	44°55.925'	48°13.475'	60.31	34.54	2.80	1.18
9	45°00.089'	48°17.582'	55.71	40.05	2.75	1.54
13	45°15.253'	47°58.961'				
С*	45°12.566'	47°51.703'	56.62	37.58	2.11	0.70
А5 (Ракушечная)	45°05.06'	48°32.84'	62.88	29.77	1.50	0.69
А8 (Сарматская)	44°25.53'	48°46.48'	37.00	55.05	1.92	0.37
А7 (Корчагина)	44°53.97'	48°58.61'	50.70	42.17	1.04	0.28
А9 (Дружба)	44°15.45'	48°54.02'	41.21	51.41	1.31	0.48
А10 (Хвалынская)	44°14.55'	49°20.48'	35.00	57.79	1.49	0.62
А12 (промежуточная)	44°47.600'	48°33.55'	38.13	56.20	1.64	0.76
1/2**	45°07.347'	47°57.491'	56.16	38.24	0.98	0.30
4/2**	45°17.032'	47°47.790'	46.74	45.92	1.69	0.80
5/2**	45°15.253'	47°58.961'	43.95	51.05	1.19	0.90
9/2**	45°00.089'	48°17.582'	56.97	37.88	0.92	0.70
С**	45°12.566'	47°51.703'	49.29	46.28	1.36	0.75

* Здесь и в табл. 6 – станция в центре полигона “Чистая Банка”.

** Повторная съемка на полигоне “Чистая банка”.

ст. С – дополнительная в самом центре полигона “Чистая Банка”, станции 113–121 – на полигоне “Жемчужный”.

При мониторинге водных систем объект исследований – растворенное в морской воде ОВ. Одна из задач данной работы – выделение липидов из поверхностной воды и ПМС с последующим определением индивидуального состава высокомолекулярных *n*-алканов. Как показали газохроматологические анализы, во всех пробах воды

преобладают относительно низкомолекулярные УВ $C_{16}-C_{24}$, содержание составляет 37–62%. В отдельных пробах преобладают УВ с четным числом атомов углерода (C_{16} и C_{18}), что свидетельствует об интенсивной микробальной деятельности.

Максимальные значения отношения суммы УВ с нечетным числом атомов углерода к сумме четных УВ (индекс нечетности) получены на станциях, расположенных в ВКК, и на станциях,

Таблица 6. Распределение *n*-алканов и основных изопреноидов в ПМС на станциях полигона “Чистая Банка” и над нефтеносными структурами в июле 2003 г.

Номер станции	Координаты		Сумма УВ, %		нч/ч	iC_{19}/iC_{20}
	N	E	C ₁₃ –C ₂₄	C ₂₅ –C ₃₅		
1	45°07.347'	47°57.491'	41.11	56.75	1.28	0.83
4	45°08.883'	47°46.217'	63.64	36.36	1.10	0.00
5	45°15.253'	47°58.961'	35.77	60.95	1.10	0.41
9	45°00.089'	48°17.582'	46.20	53.80	1.63	0.00
10	44°55.925'	48°13.475'	50.10	49.90	1.16	0.00
13	45°15.253'	47°58.961'	35.93	64.07	1.46	0.00
C*	45°12.566'	47°51.703'	44.00	56.00	1.22	0.00
A5 (Ракушечная)	45°05.060'	48°32.840'	42.92	51.07	1.33	0.87
A8 (Сарматская)	44°25.530'	48°46.480'	51.16	42.19	1.34	1.00
A7 (Корчагина)	44°53.970'	48°58.610'	33.31	65.79	1.91	5.50
A9 (Дружба)	44°15.450'	48°54.020'	54.48	34.05	1.42	0.78
A10 (Хвалынская)	44°14.550'	49°20.480'	Следы	Следы	Следы	Следы
A12 (промежуточная)	44°47.600'	48°33.555'	51.43	38.29	1.45	0.71
1/2 **	45°07.347'	47°57.491'	61.07	30.87	1.45	0.71
4/2**	45°08.883'	47°46.217'	Следы	Следы	Следы	Следы
5/2**	45°15.253'	47°58.961'	45.31	46.88	1.36	0.88
9/2**	45°00.089'	48°17.582'	34.31	57.35	2.22	0.89
C **	45°12.566'	47°51.703'	Следы	Следы	Следы	Следы

близких к каналу. Во всех пробах отмечены значительные концентрации пристана и фитана.

В образцах ПМС отмечены высокие концентрации УВ C₂₅–C₃₅, содержание которых составляет 31–66%. На станциях, расположенных в канале или близких к нему, зафиксированы максимальные концентрации высокомолекулярных УВ. Выявлено также повышенное содержание основных изопреноидов – пристана и фитана. Индекс нечетности варьирует от 1.1 до 2.3.

Проведенные исследования ОБ донных осадков, поверхностной воды и микрослоя свидетельствуют о неоднородности в распределении индивидуальных УВ. Зафиксированные аномально высокие содержания ОБ в ВКК и на близких к нему станциях показывают, что загрязнение образцов донных осадков, морской воды и ПМС в дан-

ном районе Каспийского моря имеет техногенное происхождение, возможно, нефтепродуктами.

Дальнейшие мониторинговые экогеохимические исследования, дополненные расширенным спектром методов изучения состава ОБ, позволят проследить направленность изменений экосистемы в данном районе Каспийского моря.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования алканов в морской воде и ПМС свидетельствуют о неоднородности в распределении индивидуальных УВ.

В липидах воды наблюдается повышенное содержание низкомолекулярных УВ C₁₆–C₂₄ (более 50%), при этом в ряде проб отмечаются высокие концентрации четных алканов C₁₆ и C₁₈. Все это –

результат активной микробиальной переработки ОВ.

Липиды ПМС содержат повышенное содержание высокомолекулярных УВ C_{25} – C_{35} , что свидетельствует о техногенном загрязнении воды.

Зафиксированные на станциях в Волго-Каспийском канале и вблизи него и о. Чистая Банка аномальные значения алканов и изопреноидов подтверждают техногенное загрязнение Волжской воды нефтепродуктами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Амбросимов А.К., Верховская З.И. Распределение нормальных алканов в поверхностной воде и в поверхностном микрослое Каспийского моря // Экологические исследования, опасности, решения. М.: Max Press, 2007. Т. 12. С. 36–37.
2. Амбросимов А.К., Верховская З.И. Результаты экогеохимических исследований донных осадков северо-западной части Каспийского моря // Экология. Инновации в науке и образовании. 2009. Т. 13. С. 36.
3. Бачурин Б.А., Одинцова Т.А. Проблемы диагностики и контроля нефтяных загрязнений природных геосистем // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2005. № 9–10. С. 79–82.
4. Верховская З.И., Марина М.М., Берлин Ю.М. и др. Геохимические исследования донных осадков Северного Каспия // Вестн. Каспия. 2004. № 4. С. 62–69.