

УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ГАЗЫ (C₁–C₅) И ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ДОННЫХ ОСАДКОВ ИВАНЬКОВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА РЕКИ ВОЛГИ

© 2013 г. Н. С. Сафронова*, Е. С. Гришанцева*, Г. С. Коробейник**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

119991 Москва ГСП-1, Ленинские горы

E-mail: shes99@mail.ru

**Институт геохимии и аналитической химии РАН

119991 Москва ГСП-1, ул. Косыгина, 19

Поступила в редакцию 21.06.2011 г.

Представлены результаты исследования состава углеводородных газов (C₁–C₅) и органического вещества в донных осадках Иваньковского водохранилища в 1995, 2004 и 2005 гг. Для исследования использовали методы: парофазной газовой хроматографии, инструментальной пиролитической газовой хроматографии и масс-спектрометрии для определения органического углерода δ¹³C_{орг}. Газовое поле донных отложений весьма изменчиво по районам водохранилища как по уровню газонасыщенности, так и по спектру углеводородных газов. Это свидетельствует о неоднородности состава органического вещества осадков и о различии условий его поступления и процессов преобразования. В газах выявлены предельные углеводороды от метана до пентана C₁–C₅, включая изомеры *i*-C₄ и *i*-C₅ и непредельные соединения C₂–C₄. Установлена корреляция между распределением метана и распределением его более высокомолекулярных гомологов, что подтверждает их генетическую связь в донных осадках. Полученные результаты свидетельствуют об увеличении интенсивности микробиологических процессов и трансформации органического вещества для большинства районов Иваньковского водохранилища. Исключение – районы Мошковического зал., створы Городня и Конаково, где происходит накопление техногенного органического вещества. Показана высокая информативность использования углеводородных газов в качестве биогеохимических маркеров источников органического вещества и интенсивности процессов его преобразования. Изотопный состав углерода органического вещества донных осадков Иваньковского водохранилища δ¹³C варьирует в диапазоне от –26.21 до –30.86‰.

Ключевые слова: донные осадки, органическое вещество, углеводороды газов, парофазная газовая хроматография, пиролитическая газовая хроматография, масс-спектрометрия

DOI: 10.7868/S0321059613020089

Роль донных отложений (ДО) в жизни водоема чрезвычайно важна. Состав и свойства ДО отражают всю совокупность биологических, химических и физических процессов, происходящих в водоеме. Для оценки активности биохимических процессов трансформации органических веществ (ОВ) используется широкий набор показателей. Главным образом в результате восстановления метановыми бактериями низкомолекулярных ОВ в ДО пресных водоемов продуцируются метан и другие низкомолекулярные углеводороды, значения концентраций которых позволяют оценить экологическое состояние водоема [4, 5, 8–10, 13, 14]. Накопление газов в ДО зависит от состава и содержания ОВ. Информативные биогеохимиче-

ские маркеры источников ОВ и процессов его преобразования – газообразные углеводороды. Методы газометрии широко применяются в практике геохимических исследований [2, 3, 11, 18]. Для оценки общей активности процессов биодegradации ОВ в основном используют измерение содержания метана, поскольку метан образуется и присутствует в биосфере практически повсеместно, является конечным углеводородным продуктом минерализации ОВ и может служить индикатором этих процессов. Однако на содержание метана, особенно в верхних горизонтах опробования, могут оказывать влияние не только процессы метаногенеза, но и свойства метана как весьма подвижного газа с низкой сорбционной

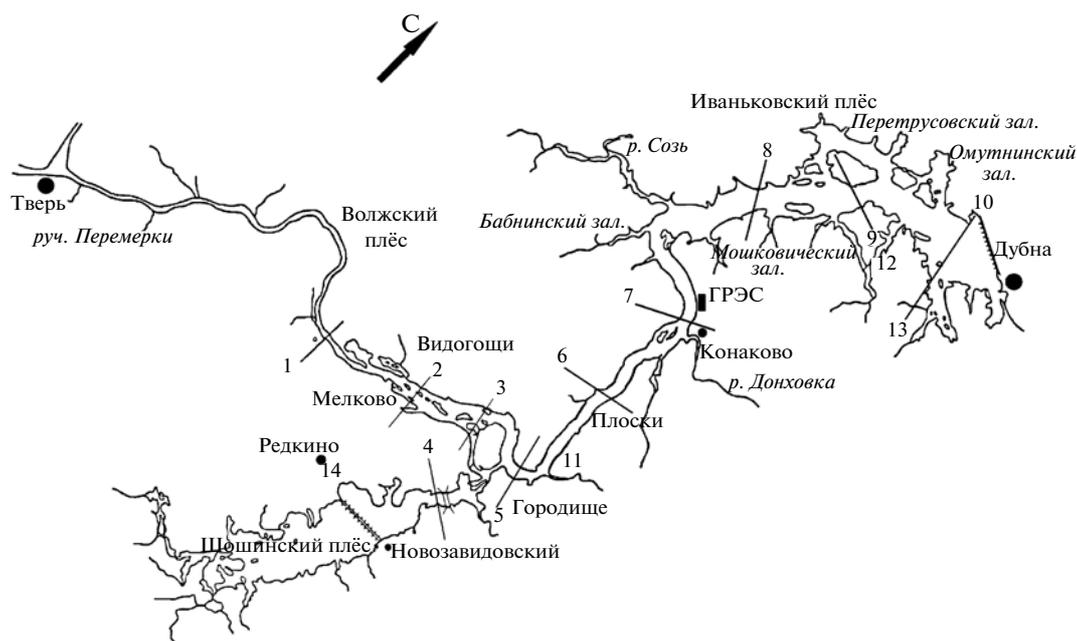


Рис. 1. Карта-схема опробования ДО Иваньковского водохранилища. Створы: 1 – Городня, 2 – Мелково, 3 – Низовка–Волга, 4 – Низовка–Шоша, 5 – Городище, 6 – Плоски, 7 – Конаково, 8 – Корчева, 9 – Клинцы, 10 – Дубна. Заливы: 11 – Весна, 12 – Федоровский, 13 – Коровинский; 14 – Редкинский канал.

способностью и сравнительно небольшой растворимостью в воде. В связи с этим геохимические данные по распределению метана в ДО, очевидно, целесообразно изучать в комплексе с другими газовыми параметрами.

Исследования показывают, что распределение газообразных углеводородов (УВ) в природных объектах – функция исходного ОВ и процессов его изменения. Особенности распределения газообразных УВ могут быть использованы в качестве характерных органо-геохимических параметров [7, 12].

Для получения информации об источниках вещества, содержащего соединения природного и антропогенного ОВ, поставлены задачи:

- определение содержания углеводородных газов (C₁–C₅) и рассмотрение закономерностей их распределения в верхних слоях ДО Иваньковского водохранилища;
- определение содержания суммарных показателей ОВ;
- исследование изотопного состава органического углерода ¹³C_{орг} для ДО.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования были ДО Иваньковского водохранилища, для которого в литературе

чрезвычайно мало информации об уровне содержания и распределения низкомолекулярных УВ [11, 15]. Полевые исследования проводились в 1995, 2004 и 2005 гг. Для отбора проб выбрано 13 створов и 7 заливов от г. Твери до г. Дубны (рис. 1).

Комплексный анализ состава газовой и твердой фаз ДО проводили для проб осадков, отобранных в летний период трубкой ГОИН из верхнего горизонта ДО (верхние 10–15 см) в точках, находящихся в районах с разным уровнем техногенного воздействия.

Состав ОВ весьма разнообразен. Вследствие этого аналитические методы разделения и определения отдельных соединений, классов ОВ чрезвычайно сложны, а в некоторых случаях и практически нереализуемы. Наиболее распространенный современный метод эффективного разделения и анализа сложных многокомпонентных органических смесей – хроматография [1, 2, 17, 18]. В последнее время в практику геохимических исследований широко внедряются экспрессные инструментальные методы оценки ОВ по определению его обобщенных показателей [6, 16, 19].

Для комплексного исследования состава ОВ ДО использовался метод парофазной газовой хроматографии и инструментальный пиролизный газо-хроматографический метод. Для изу-

чения распределения изотопов органического углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ использовали масс-спектрометрический метод.

Метод газовой хроматографии

Исследование газов в ДО осуществлялось методом парофазного хроматографического анализа. Аналитическая процедура включала в себя извлечение газов из ДО по методу равновесного пара в статических условиях и последующее определение состава и содержания компонентов на газовом хроматографе [18].

Для извлечения газов из ДО в стеклянные флаконы емкостью 15 мл помещали 1 г образца, добавляли дистиллированную воду до 2/3 объема, закрывали флакон пробкой из самоуплотняющейся резины. После встряхивания флакон помещали в термостат и выдерживали при температуре 70°C в течение 30 мин. Затем отбирали 1 мл газа и вносили его в поток газа-носителя газового хроматографа с пламенно-ионизационным детектором “Цвет-500” (Россия). Анализ метана и других легких УВ проводили на хроматографе “Цвет-500” с пламенно-ионизационным детектированием. Разделение УВ осуществляли на набивной колонке с модифицированной окисью алюминия при изотермическом режиме работы термостата колонок. Отработаны оптимальные условия разделения и количественного определения углеводородных компонентов в газовой фазе [18].

Методика анализа позволила определять углеводороды ряда $\text{C}_1\text{—C}_5$ предельного, непредельного и изомерного строения: CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 , C_3H_6 , *i*- C_4H_{10} , C_4H_{10} , C_4H_8 , $\Sigma\text{C}_5\text{H}_{12}$ (сумма пентанов и изо-пентанов). Количественный анализ проводили по методу абсолютной калибровки. Нижние границы определяемых содержаний у метода составляли 0,001–0,01 мкл/кг в зависимости от определяемого соединения. Относительное стандартное отклонение – от 2 до 6% в зависимости от концентрации и массы УВ.

Пиролитический метод исследования ОВ

Метод пиролитической газовой хроматографии широко применяют для получения экспрессной и достаточно полной информации о качественном составе и количестве ОВ в эколого-геохимических объектах.

Метод обладает высокой чувствительностью, экспрессностью, позволяет работать с малыми навесками на стандартной аппаратуре. В настоящее время особое распространение получили пи-

ролитические методы, разработанные для автоматических анализаторов серии ROCK-EVAL, работающие полностью в автоматическом режиме – от загрузки образцов до выдачи информации о содержании компонентов и расчетных параметров в виде таблиц и графиков [6, 16, 19].

В исследованиях использовали автоматический анализатор ROCK-EVAL 2/ТОС (фирма “FIN и BEICIP-FRANLAB”, Франция) [16], соединенный с персональным компьютером, позволяющим с помощью пакета программ ROCKDAT и ROCKINT управлять процессом пиролиза, рассчитывать первичные данные и проводить их обработку.

ДО, отобранные в водохранилище, были предварительно высушены при комнатной температуре, усреднены и перетерты. При программном нагревании образца (25°C/мин) от 300 до 600°C в проточном реакторе в инертной атмосфере гелия анализатор RE-2 позволяет определить следующие параметры ОВ:

S_1 – количество свободных УВ ($\text{C}_1\text{—C}_{10}$), присутствующих в образце и выделяющихся при температуре 300°C;

S_2 – количество высокомолекулярных УВ и УВ крекинга ОВ ($\text{C}_{12}\text{—C}_{36}$), выделяющихся в интервале температур 300–600°C;

S_3 – количество CO_2 , образованного при разложении ОВ или крекинге ОВ в интервале температур 300–400°C, являющееся показателем наличия кислородных структур в молекулах ОВ;

ТОС – суммарное содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ в образце, рассчитанное по параметрам углеводородов;

T_{max} – температура печи пиролиза, при которой достигается максимальный выход УВ в пике S_2 (вершина пика);

HI – индекс водорода ($HI = S_2/\text{ТОС}$), который является показателем наличия водородных структур в молекулах ОВ;

OI – индекс кислорода ($OI = S_3/\text{ТОС}$), показывает наличие кислородных структур в молекулах ОВ ДО.

Масса исследуемой пробы составляла 5–100 мг. При оптимальных условиях работы анализатора RE 2 в заданном цикле пиролиза относительное стандартное отклонение для определяемых параметров составляет от 1 до 8%. Нижние границы определяемых содержаний составляют 0,01–0,03 мг/г.

Метод определения изотопного состава C_{орг}

Изотопный анализ $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ осуществляли на масс-спектрометрах “Delta S” и “Delta Plus”. Предварительно пробы осадков измельчали на шаровой мельнице марки Reatsch HM 200. Карбонаты удаляли 10%-ным раствором HCl. Пробы промывали и высушивали при 60°C. Навеску образца использовали для определения изотопного состава при помощи CHN-системы масс-спектрометра. Инструментальная точность составляет $\pm 0.1\%$. Воспроизводимость всего цикла, включая пробоподготовку, не превышает $\pm 0.3\%$ PDB [2, 3].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ
ИССЛЕДОВАНИЯ

Главные источники антропогенного воздействия на водохранилище – промышленные предприятия городов Тверь, Конаково, поселков Редкино, Мелково; автомобильный и железнодорожный транспорт; сбросы муниципальных и бытовых сточных вод; сельское хозяйство и рекреация.

Результаты газохроматографического исследования газовой фазы ДО за периоды экспедиционных исследований (1995, 2004, 2005 гг.) представлены в табл. 1. Газовое поле ДО весьма изменчиво в различных районах водохранилища как по уровню газонасыщенности (количественная характеристика), так и по спектру газов (качественная характеристика). Это говорит о неоднородности состава ОВ осадков, а также о различии условий его поступления и процессов преобразования в разных точках опробования. Гетерогенность ОВ определяет разную устойчивость его составляющих к разложению и обуславливает разный вклад образовавшихся газообразных УВ в суммарный состав газовой фазы ДО. В газах выявлены предельные УВ от метана до пентана: C₁–C₅, включая изомеры *i*-C₄–*i*-C₅, и непредельные соединения C₂–C₄.

Преобладающий компонент среди предельных УВ – метан, он присутствует во всех исследованных пробах, на его долю приходится от 75 до 99% суммарного содержания газов C₁–C₅ (CH₄/ΣC₁–C₅ пред.). Как показали исследования [7, 12], гомологи метана – УВ фракции C₂–C₃ могут образоваться в результате биохимической трансформации терригенного ОВ пресноводных речных бассейнов, каким является экосистема Ивановского водохранилища. Генезис УВ фракции C₄–C₅ может быть связан как с терригенным ОВ и пресноводным планктоном, так и с техноген-

ным загрязнением, так как пентан открывает газолиновый ряд жидких нефтяных УВ.

Концентрация метана варьирует в довольно широких пределах – от 96×10^{-4} до 2429×10^{-4} мл/кг в зависимости от места и периода отбора образцов (табл. 1).

Состав УВ газовой фазы ДО створов Видогощи, Конаково, Корчева и устьевой части Мошковического зал., отобранных в 1995 г., характеризуется невысокими концентрациями метана и насыщенных (предельных) УВ, присутствием гомологов только ряда C₂–C₃. Такой состав ДО соответствует преобразованию ОВ преимущественно природного генезиса на незагрязненных участках водоема. Состав углеводородных газов ДО по створам и заливам, отобранных в 2005 г., изменился. Невысокие содержания метана и предельных УВ фракций C₂–C₃ соответствуют створам Городня, Городище, Плоски, Клиницы, русловой части створа Дубна, заливам Весна, Коровинскому и выходу Перетрусовского. Полученные результаты исследования состава газов ДО свидетельствуют о преобразовании ОВ преимущественно природного генезиса на незагрязненных участках водоема.

Характерные особенности состава газов ДО Мошковического зал. – высокое содержание метана и присутствие его гомологов C₂–C₅. В 1995 г. в этом створе выявлены повышенные содержания предельных УВ ряда C₂–C₄, в 2005 г. обнаружены УВ ряда C₅. В Мошковический зал. поступают коммунально-бытовые стоки, промстоки ГРЭС и других предприятий г. Конаково. В составе газов Шошинского плеса около автомобильного моста трассы Москва–Санкт-Петербург наряду с высокими содержаниями метана определены концентрации его гомологов до C₅. В ДО створа Низовка–Шоша в 2004–2005 гг. также зафиксированы углеводороды до C₅. Это подтверждает то, что техногенное загрязнение от автомобильного и железнодорожного транспорта продолжает оказывать негативное влияние на экологическое состояние водохранилища.

Как видно из табл. 1, в большинстве образцов обнаружены также непредельные УВ. Непредельные УВ C₂–C₄ (этилен, пропилен и бутилен) – промежуточные продукты деструкции ОВ – весьма реакционноспособны из-за неустойчивости двойной связи. Присутствие в газах этих соединений в относительно высоких концентрациях указывает на то, что в ДО постоянно поступает “свежее” биодоступное ОВ, подвергающееся интенсивной переработке в результате процессов биodeградации, что приводит к постоянному восполнению непре-

Таблица 1. Содержание углеводородных газов в ДО Ивановского водохранилища, мл/кг $\times 10^{-4}$ (здесь и в табл. 2 числитель – интервал значений, знаменатель – среднее значение. C_H – нижняя граница определяемых содержаний, $K = (C_2 - C_4)_{\text{пред}} / (C_2 - C_4)_{\text{нормаль}}$, $n = C_2 H_6 / C_2 H_4$, $iC_4 H_{10}$ – нормальный бутан, $iC_4 H_{10}$ – изобутан)

Место отбора (число станций)	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_6	iC_4H_{10}	nC_4H_{10}	C_4H_8	ΣC_5H_{12}	k	n
Городня (1)	1366	4.6	121	3.1	8.0	2.3	3.5	< C_H	< C_H	0.059	0.038
Видогощи (2)	$\frac{422-468}{445}$	$\frac{5.3-6.1}{5.7}$	$\frac{165-223}{194}$	$\frac{2.3-4.7}{3.5}$	$\frac{14.7-17.4}{16.05}$	< C_H	< $C_H-3.5$	< C_H	< C_H	$\frac{0.0316-0.06}{0.0458}$	$\frac{0.023-0.037}{0.03}$
Шошинский плес (3)	$\frac{427-1015}{721}$	$\frac{4.6-10.6}{7.6}$	$\frac{124-156}{140}$	$\frac{3.1-3.9}{3.5}$	$\frac{10.1-12.0}{11.05}$	< C_H	< $C_H-5.8$	$\frac{53-54}{53.5}$	$\frac{61-72}{66.5}$	$\frac{0.057-0.085}{0.071}$	$\frac{0.037-0.067}{0.052}$
Плоски МОЛГМИ (1)	1366	5.3	55	2.3	8.0	< C_H	< C_H	19	57	0.12	0.096
Конаково (1)	386	2.3	234	1.6	9.4	< C_H	< C_H	< C_H	< C_H	0.016	0.0098
Бабнинский зал. (2)	$\frac{756-947}{851}$	$\frac{5.3-10.6}{7.95}$	$\frac{213-427}{320}$	$\frac{5.5-10.1}{7.8}$	$\frac{16.1-20.1}{18.1}$	2.3	$\frac{2.3-4.6}{3.45}$	< C_H-22	< C_H	$\frac{0.046-0.047}{0.046}$	0.025
Мошковичский зал. (2)	$\frac{468-830}{649}$	6.8	$\frac{170-350}{260}$	$\frac{3.1-4.7}{3.9}$	$\frac{8-16.1}{12.05}$	< $C_H-2.3$	< $C_H-2.3$	< C_H-29	< C_H	$\frac{0.031-0.055}{0.043}$	$\frac{0.019-0.04}{0.029}$
Корчева (1)	354	3.0	99	2.3	10.7	< C_H	< C_H	< C_H	< C_H	0.048	0.03
руч. Перемерки (1)	202	6.14	138	1.41	< C_H	3.87	2.16	< C_H	< C_H	0.055	0.044
Мелково-Видогощи (1)	849	58.6	2040	23.2	66.5	11.94	15.1	12.9	56.9	0.039	0.028
Низовка-Волга (1)	299	20.5	437	1.41	12.7	< C_H	< C_H	8.3	< C_H	0.049	0.047
Низовка-Шоша (1)	986	108.0	2002	56.3	96.8	6.78	51.74	39.3	103	0.078	0.053
Плоски (1)	2429	62.7	1140	25.3	109.0	3.87	14.9	23.6	63.5	0.070	0.055
Конаково (1)	458	16.4	491	1.41	23.0	< C_H	< C_H	15.0	< C_H	0.035	0.033
Клинцы (1)	392	30.0	668	19.7	31.5	11.60	< C_H	29.6	21.3	0.071	0.045

Таблица 1. Окончание

Место отбора (число станций)	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈	ΣC ₅ H ₁₂	κ	n
2005 г.											
Городня (1)	161	2.5	5.1	0.04	<C _H	<C _H	<C _H	<C _H	<C _H	0.49	0.49
Мелково (4)	$\frac{157-1152}{626}$	$\frac{0.22-14.3}{4.93}$	$\frac{228-1417}{878}$	$\frac{1.28-35.2}{16.8}$	$\frac{2.2-40.7}{21}$	$\frac{0-12.3}{9.67}$	$\frac{0-51.7}{13}$	$\frac{0-1.43}{0.36}$	$\frac{0-0.44}{0.11}$	$\frac{0.0026-0.037}{0.02}$	$\frac{0.0004-0.016}{0.007}$
Низовка–Волга (4)	$\frac{208-972}{500}$	$\frac{4.96-46.5}{21.5}$	$\frac{616-1509}{921}$	$\frac{1.28-17.9}{6.82}$	$\frac{12.1-50.6}{25}$	<C _H -8.80	<C _H	<C _H -21.6	<C _H -23.9	$\frac{0.008-0.04}{0.02}$	$\frac{0.0065-0.03}{0.02}$
Низовка–Шоша (4)	$\frac{144-880}{488}$	$\frac{3.1-55.2}{20.8}$	$\frac{170-1774}{869}$	$\frac{3.8-16.4}{10}$	$\frac{3.29-68.2}{26}$	<C _H -3.52	<C _H	<C _H -51	$\frac{0.014-0.047}{0.03}$	$\frac{0.007-0.031}{0.02}$	$\frac{0.007-0.031}{0.02}$
Городище (1)	208	4.34	29.1	3.20	7.72	<C _H	<C _H	<C _H	<C _H	0.2	0.15
Зал. Весна (1)	96	1.28	261	1.92	3.3	<C _H	<C _H	<C _H	<C _H	0.012	0.0049
Плоски (1)	246	4.34	235	3.22	2.71	<C _H	<C _H	<C _H	<C _H	0.031	0.018
устье р. Донховки (1)	286	2.5	360	4.5	19.8	<C _H	<C _H	27.7	<C _H	0.018	0.0069
Конаково (1)	752	16.1	784	6.4	26.4	<C _H	<C _H	32.8	<C _H	0.027	0.02
Бабнинский зал. (4)	$\frac{216-584}{355}$	$\frac{1.9-23.6}{9.7}$	$\frac{127-703}{421}$	$\frac{1.3-7}{4.6}$	$\frac{7.7-19.8}{15}$	<C _H	<C _H	13.6	<C _H	0.031	0.02
Мошковический зал. (5)	$\frac{216-552}{376}$	$\frac{4.34-60.8}{17.7}$	$\frac{221-864}{465}$	$\frac{3.2-36.5}{10.6}$	$\frac{7.7-112}{36}$	<C _H -1.8	<C _H -18.7	<C _H -84	<C _H -16.7	$\frac{0.023-0.099}{0.04}$	$\frac{0.014-0.07}{0.03}$
Корчева (3)	$\frac{144-368}{268}$	$\frac{4.3-8.1}{5.58}$	$\frac{219-616}{426}$	$\frac{1.3-5.1}{2.7}$	$\frac{6.6-14.3}{9.5}$	<C _H	<C _H	<C _H -10.1	<C _H	$\frac{0.012-0.027}{0.02}$	$\frac{0.009-0.019}{0.01}$
Клинцы (1)	300	7.4	426	1.3	7.7	<C _H	<C _H	<C _H	<C _H	0.02	0.017
Перетрусковский зал. (2)	$\frac{128-400}{264}$	$\frac{3.12-4.34}{3.73}$	$\frac{151-251}{201}$	$\frac{1.3-4.5}{2.9}$	$\frac{5.5-16.5}{11}$	<C _H	<C _H	<C _H	<C _H	$\frac{0.028-0.032}{0.03}$	$\frac{0.017-0.02}{0.018}$
Омутнинский зал. (2)	$\frac{150-176}{163}$	$\frac{1.9-5}{3.45}$	$\frac{150-289}{219}$	$\frac{1.3-9}{5}$	$\frac{6.6-22}{14.3}$	$\frac{0-1.76}{0.88}$	<C _H	0-15.7	<C _H	$\frac{0.02-0.045}{0.0325}$	$\frac{0.012-0.017}{0.014}$
Федоровский зал. (2)	$\frac{744-1360}{1052}$	$\frac{23.6-81.8}{52.7}$	$\frac{1175-2765}{1970}$	$\frac{9.1-20.5}{14.8}$	$\frac{27.5-60.5}{44}$	<C _H -1.8	<C _H	$\frac{10.6-20.2}{15.4}$	<C _H	$\frac{0.027-0.036}{0.03}$	$\frac{0.02-0.029}{0.025}$
Коровинский зал. (1)	312	15.5	547	28.2	55	<C _H	<C _H	<C _H	<C _H	0.07	0.028
Дубна (3)	$\frac{120-1088}{454}$	$\frac{1.24-57.7}{17.2}$	$\frac{169-1958}{686}$	$\frac{1.3-16.6}{6}$	<C _H -47.3	<C _H -5.3	<C _H	<C _H -43.1	<C _H -19.4	$\frac{0.014-0.037}{0.03}$	$\frac{0.007-0.029}{0.016}$

дельных УВ и даже их накоплению. В исследуемых образцах среди непредельных УВ наиболее высокие концентрации имеет этилен, его содержание в широком диапазоне концентраций в 2–2500 раз превосходит содержание ближайшего предельного УВ – этана. В качестве показателя интенсивности протекающих процессов используется коэффициент K – соотношение предельных и непредельных УВ: $K = (C_2 - C_4)_{\text{пред}} / (C_2 - C_4)_{\text{непред}}$. Чем меньше величина K , тем интенсивнее процесс трансформации ОВ. Значение K , значительно меньшее единицы, варьирует в пределах от 0.003 до 0.49 (в большинстве точек – до 0.08), что свидетельствует о весьма активных процессах в ДО Ивановского водохранилища, хотя и разной интенсивности. В 1995 г. максимальное значение K (0.12) было получено для ДО створа Пlosки, расположенного несколько ниже створа Городище. В 2004–2005 гг. концентрация этилена в пробах значительно увеличилась. Выделяются два района, в которых K увеличивается на порядок, следовательно – интенсивность микробиологических процессов снижается. ДО, отобранные в створах: Городня (ниже по течению от г. Твери) и Городище (в месте смешения богатых органикой вод Шошинского плеса и загрязненных вод р. Волги ниже г. Твери), имеют величину этого показателя 0.49 и 0.2 соответственно. В створе Городня происходит активное накопление техногенного ОВ, поступающего с хозяйственно-бытовыми и промышленными водами, преобразование которого в природных условиях затруднено. Шошинский плес дренирует болотистую местность, богатую органикой. Ниже по течению в створе Городище процессы преобразования техногенного ОВ происходят более интенсивно, что, вероятно, связано с поступлением вод Шошинского плеса, обогащенных природным ОВ.

Сравнение значений K , полученных для осадков, отобранных в идентичных створах в 1995 и 2005 гг., показало, что для большинства представленных районов (Видогощи, Пlosки, Бабнинский зал., Корчева) значение K в среднем снизилось в 2.5 раза. В Мошковическом зал. значение K не изменилось. Это свидетельствует о том, что в районе Мошковического зал. улучшения экологической обстановки не произошло. Исключение – створы Городня и Конаково, в которых значение K выросло в 8 и 1.5 раза соответственно. Таким образом, если в створе Конаково происходит незначительное повышение содержания техногенного ОВ, то в створе Городня накопление техногенного ОВ происходит весьма значительно. Это не только определяет уровень содержания ОВ, но и указывает на возможность изменения форм на-

хождения и миграционной способности тяжелых металлов.

УВ предельного ряда C_4 – C_5 (бутаны и пентаны) в течение исследуемого периода были обнаружены на разных участках водохранилища:

– 1995 г. – в районах Шошинского плеса и Пlosки;

– 2004 г. – в районах Мелково, Низовка–Шоша, Пlosки и Клиницы;

– 2005 г. – в створах Низовка–Волга, Низовка–Шоша, Мошковический зал. и Дубна.

Следует отметить, что увеличение концентрации и накопление со временем нефтяных УВ в указанных районах не обнаружены. По-видимому, содержания нефтяных УВ определяются экологической обстановкой в рассматриваемый период.

В нижней части водохранилища расположенная рядом с г. Дубна плотина служит механическим барьером, снижающим скорость течения реки, вследствие этого осаждаются обломочный материал, что сопровождается накоплением ОВ. Здесь же накапливаются газы, происхождение которых может быть связано с терригенным ОВ и пресноводным планктоном, что обуславливает высокие концентрации всех УВ в газовой фазе осадков. Повышенными концентрациями тяжелых гомологов метана характеризуются образцы из района Шошинского плеса и расположенного ниже створа Низовка–Шоша. Можно предположить, что повышенное содержание соединений бутана и пентана в этих точках связано с техногенным влиянием на водохранилище автомобильного и железнодорожного транспорта на магистрали Москва–Санкт-Петербург. На это указывает и характер распределения УВ в газовой фазе ДО. В раннем диагенезе ОВ возможно образование высокомолекулярных УВ в процессе хемогенной генерации, в котором, как правило, соблюдается общая закономерность в распределении компонентов: $C_1 > C_2 > C_3 > C_4 > C_5$. В настоящем исследовании эта закономерность нарушается из-за повышенных содержаний УВ нефтяного ряда и приобретает вид: $C_3 < C_5$, $C_4 < C_5$. Следует отметить, что повышенное содержание суммы предельных УВ (C_4 , C_5 пред) в образцах, отобранных в створах Мелково и Низовка–Волга, объясняется, по-видимому, влиянием другого участка той же автомобильной магистрали – вдоль берега р. Волги выше створа Мелково, а также влиянием поступающих от г. Твери загрязненных вод.

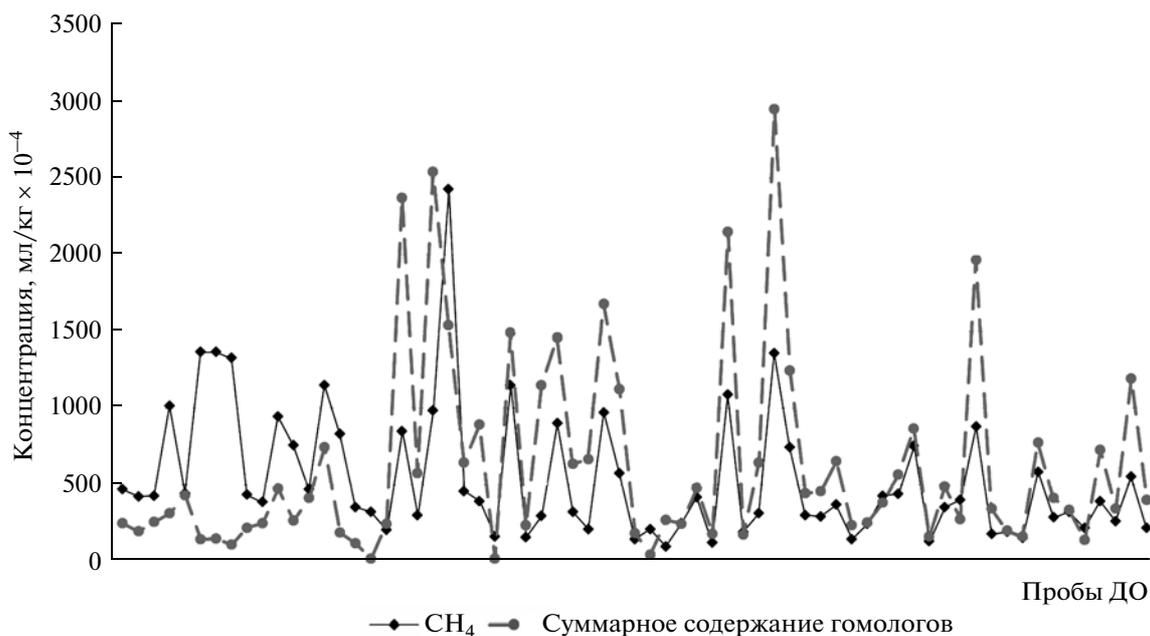


Рис. 2. Кривые распределения концентрации метана и суммарной концентрации его более высокомолекулярных гомологов в пробах ДО (67 проб).

В то же время в районах г. Конаково и Мошковичского зал., где значительное влияние на состояние окружающей среды оказывает Конаковская ГРЭС, уровень содержания предельных УВ – C_4 , C_5 практически не изменился. Таким образом, увеличение в топливном балансе ГРЭС экологически более чистого газового топлива привело к стабилизации экологического состояния окружающих районов, на что указывает неизменяющееся в течение рассматриваемого периода содержание нефтяных УВ в ДО водохранилища.

Проведенный корреляционный анализ и сопоставление характеров кривых распределения концентраций метана в исследуемых образцах в 1995, 2004 и 2005 гг. (общее количество проб – 67) и концентраций его более высокомолекулярных гомологов показали их идентичность, что подтверждает их генетическую связь (рис. 2). Результаты корреляционного анализа показали значимую положительную связь между содержанием метана и суммарным содержанием его гомологов в ДО: $r_{xy5\%} = 0.53$ (критическое значение коэффициента корреляции для 67 проб – $r_{5\%} = 0.25$ при 5%-ном уровне значимости). Так как для всего массива данных наблюдается положительная корреляция между вышеобозначенными параметрами, то на рис. 2 номера точек опробования в связи с большим числом проб не указаны. Величины концентраций метана и его гомологов для

конкретных створов опробования приведены в табл. 2.

Отбор ДО для определения содержания ТОС проводили из основных створов водохранилища (табл. 2). Кроме этого, в 2005 г. также были отобраны ДО в зарастающих водной растительностью заливах. Пробы ДО отбирались из-под корней водной растительности. ТОС для исследуемых створов с 1995 по 2005 г. изменяется в широком диапазоне – от 0.02 до 29% (табл. 1), оно генерирует 0.2–9.9 мг/г породы легких УВ (S_1). Самые высокие содержания ТОС (от 3 до 29%) получены для заливов, зарастающих водной растительностью. Содержание высокомолекулярных УВ и УВ крекинга (S_2) изменяется в широком интервале – 0.1–42 мг/г породы, и содержание CO_2 при крекинге остаточного ОВ (S_3) варьирует от 0.3 до 23 мг/г породы. На образование свободных УВ C_1-C_{10} ($S_1/ТОС$) тратится от 5 до 17% ТОС. Самые высокие значения этой величины (>10%) относятся к створам Видогощи, Низовка–Шоша, Бабнинскому, Мошковичскому и Коровинскому заливам. Это свидетельствует о том, что основная масса ОВ (более 80%) представлена тяжелыми нелетучими соединениями. В случае автохтонных УВ соотношение $S_1/ТОС$ коррелирует с параметром $S_1/(S_1 + S_2)$, который характеризует степень реализации углеводородного потенциала ОВ. Следует отметить, что высокие абсолютные значения параметра S_1 , проявляющиеся в образ-

Таблица 2. Определение суммарных показателей ОВ в ДО Ивановского водохранилища

Место отбора (число станций)	S_1 , мг/г	S_2 , мг/г	S_3 , мг/г	ТОС, %	HI	OI	HI/OI
1995 г.							
Городня (1)	4.89	12.25	10.45	6.69	18.3	15.6	1.17
Видогощи (2)	<u>8.56–27.15</u>	<u>14.71–34.76</u>	<u>11.95–23.42</u>	<u>9.61–15.7</u>	<u>15.3–22.1</u>	<u>12.4–14.9</u>	<u>1.23–1.48</u>
	17.8	24.7	17.7	12.6	18.7	13.6	1.35
Шошинский плес (3)	<u>1.72–3.65</u>	<u>6.84–8.69</u>	<u>6.39–7.33</u>	<u>0.88–5.46</u>	<u>15.9–77.7</u>	<u>11.7–83.2</u>	<u>0.93–1.36</u>
	2.7	7.7	6.86	3.17	46.8	47.5	1.15
Плоски (1)	0.24	0.34	1.45	0.28	12.1	51.7	0.23
Конаково (1)	0.21	0.59	2.06	0.28	21.0	73.5	0.28
Бабнинский зал. (2)	<u>6.11–9.89</u>	<u>15.21–18.81</u>	<u>14.72–14.90</u>	<u>2.10–7.04</u>	<u>26.7–72.4</u>	<u>20.9–70.9</u>	<u>1–1.28</u>
	8	17.01	14.8	4.57	49	45.9	1.14
Мошковический зал. (2)	<u>0.3–5.38</u>	<u>0.8–11.88</u>	<u>1.76–10.07</u>	<u>0.74–4.71</u>	<u>10.8–25.5</u>	<u>21.3–23.7</u>	<u>0.45–1.18</u>
	2.84	6.34	5.9	2.7	19.6	22.5	0.81
Корчева (1)	0.37	1.27	3.85	0.87	14.5	44.2	0.33
2004 г.							
руч. Малые Перемерки (1)	0.75	2.35	2.31	0.55	427	421	1.01
Мелково–Видогощи (1)	0.39	1.01	1.82	0.42	240	433	0.55
Низовка–Волга (1)	0.45	1.21	3.96	0.51	237	776	0.3
Низовка–Шоша (1)	6.39	22.97	12.26	6.1	376	201	1.87
Плоски (1)	3.11	14.98	13.3	5.3	282	251	1.12
Конаково (1)	2.00	8.83	11.16	3.81	231	293	0.79
Клинцы (1)	3.64	14.25	15.10	5.59	254	271	0.94
2005 г.							
Городня (1)	0.08	1.89	0	< C_H	609	0	0
Мелково (4)	<u>0.04–0.35</u>	<u>0.12–1.72</u>	<u>0.3–1.85</u>	<u>0.02–0.84</u>	<u>204–600</u>	<u>358–1500</u>	<u>0.4–1.12</u>
	0.15	0.77	0.86	0.32	401	692	0.81
Низовка–Волга (4)	<u>0.7–2.3</u>	<u>4.26–12.9</u>	<u>3.68–5.63</u>	<u>2.38–4.1</u>	<u>178–314</u>	<u>118–154</u>	<u>1.5–2.66</u>
	1.53	9.31	4.72	3.52	251	136	1.9
Низовка–Шоша (4)	<u>0.05–4.89</u>	<u>0.18–23.99</u>	<u>0.58–7.03</u>	<u>0.1–7.22</u>	<u>180–322</u>	<u>97–580</u>	<u>0.3–3.3</u>
	2	11	6.1	3.8	258	238	1.86
Плоски (1)	1.27	8.2	5.4	3.84	213	140	1.5
устье р. Донховки (1)	3.15	15.2	6.17	5.19	292	118	2.5
Конаково (1)	1.18	7.41	5.2	3.89	190	135	1.4
Бабнинский зал. (4)	<u>0.17–2.75</u>	<u>0.83–15.07</u>	<u>1.32–10.48</u>	<u>0.49–6.86</u>	<u>169–278</u>	<u>112–269</u>	<u>0.63–2.5</u>
	1.7	8.1	3.9	3.6	215	131.8	1.22
Мошковический зал. (5)	<u>0.02–15.07</u>	<u>0.08–42.21</u>	<u>0.4–11.87</u>	<u>0.14–12.84</u>	<u>57–344</u>	<u>87–285</u>	<u>0.2–3.7</u>
	7.3	22.5	6.7	7.1	246	146	2.36
Корчева (3)	<u>0.3–3.34</u>	<u>2.02–19.21</u>	<u>2.14–7.13</u>	<u>1.12–6.91</u>	<u>140–278</u>	<u>103–191</u>	<u>0.94–2.7</u>
	1.95	8.8	3	3.93	199	98	1.82
Клинцы (1)	1.09	7.62	5.91	3.91	194	151	1.28
Перетрусовский зал. (2)	<u>0.23–3.81</u>	<u>1.45–11.45</u>	<u>1.73–4.82</u>	<u>0.87–4.2</u>	<u>166–272</u>	<u>114–198</u>	<u>0.83–2.4</u>
	2.02	6.45	3.27	2.5	219	156	1.6
Омутнинский зал. (2)	<u>0.92–7.07</u>	<u>3.92–37.92</u>	<u>3.41–23.16</u>	<u>1.86–18.29</u>	<u>207–210</u>	<u>126–183</u>	<u>1.14–1.64</u>
	4	21	13	10	208	154	1.39
Федоровский зал. (2)	<u>0.24–1.28</u>	<u>1.51–6.89</u>	<u>1.68–4.84</u>	<u>0.79–3.57</u>	<u>191–192</u>	<u>135–219</u>	<u>0.87–1.42</u>
	0.76	4.2	3.26	2.18	191	177	1.14
Коровинский зал. (1)	16.26	72.42	32.2	29.17	248	110	2.2
Дубна (3)	<u>0.39–1.22</u>	<u>2.8–9.32</u>	<u>2.41–5.84</u>	<u>0.73–4.5</u>	<u>197–1072</u>	<u>129–789</u>	<u>1.16–1.6</u>
	0.89	6.65	4.67	2.21	492	362	1.37

Таблица 3. Гранулометрический состав ДО

Место отбора	Содержание механических элементов, %, в зависимости от их размера						Название по гранулометрическому составу
	1–0.25	0.25–0.05	0.05–0.01	0.01–0.005	0.005–0.001	<0.001	
	мм						
руч. Малые Перемерки	24.79	42.97 80.56	12.80	4.40	7.16 19.44	7.88	Супесь легкопесчаная
Мелково–Видогощи	34.55	51.09 93.40	7.76	2.80	1.36 6.60	2.44	Песок связный мелкозернистый
Низовка–Волга	57.56	23.64 91.24	10.04	4.32	1.96 8.76	2.48	Песок связный крупнозернистый
Низовка–Шоша	17.81	22.95 68.96	28.20	10.40	10.84 31.04	9.80	Суглинок средний крупнопылеватый
Плоски	22.73	22.47 71.52	26.32	10.40	10.00 28.48	8.08	Суглинок легкий крупнопылеватый
Конаково	29.50	4.82 55.88	21.56	10.00	13.36 44.12	20.76	Суглинок тяжелый крупнопесчаный
Клинцы	11.30	3.26 43.56	29.00	12.56	15.00 56.44	28.88	Глина легкая илистая

цах указанных створов, являются признаком присутствия нефтяных УВ в верхних слоях ДО. Самые высокие значения параметра S_1 проявляются в Мошковическом, Коровинском заливах, а также в середине Омутнинского заостровного мелководья. Относительно высокие значения T -параметра при высоком содержании свободных, в том числе газообразных, УВ указывают на возможную миграцию УВ, а следовательно – на опасность встретить в нижележащих слоях углеводородные скопления. Это ярко проявляется в Мошковическом зал. в месте сброса вод с очистных сооружений, Бабнинском (в 1995, 2005 гг.), Коровинском заливах (макрофитные ДО) и Омутнинском заостровном мелководье.

По величине индекса HI/OI , определяющего соотношение S_2/S_3 , можно оценить тип ОВ, его источники и характер преобразованности. Можно выделить ОВ водорослевого, планктоногенного и терригенного происхождения. В ДО створов Городня, Видогощи, Шошинского плеса, Дубна, в районе очистных сооружений Мошковического зал., устья Донховки, зарослей растительности Мошковического, Перетрусовского, Коровинского, Омутнинского, Федоровского заливов и Низовка–Шоша проявляется кероген водорослевого происхождения (высокие S_2 и низкие S_3 , $HI/OI > 1$), что, очевидно, зависит от микробиологических процессов, определяющих степень разложения обильно произрастающей водной растительности в этих створах, а также определяется фи-

зико-химическими параметрами и структурой ДО. В створах Плоски, Конаково (1995 г.), Корчева, руч. Малые Перемерки, на выходе Мошковического залива, Низовка–Волга степень зрелости ОВ увеличивается (высокие показатели S_3 , низкие S_2 , $HI/OI < 1$) и в ДО проявляется кероген терригенного происхождения.

На примере образцов 2004 г. с разным гранулометрическим и литологическим составом, отобранных в основных створах водохранилища, рассмотрим влияние гранулометрического состава на содержание ОВ в ДО (табл. 2, 3). Низкие его значения (0.02–0.6%) характерны для песчаных и супесчаных проб, что на порядок ниже значений ТОС для глинистых и суглинистых проб (1.0–29.0%) (табл. 2, 3). Минимальные значения ТОС соответствуют пробам, отобранным в районах руч. Перемерки, створов Мелково и Низовка–Волга, которые по гранулометрическому составу идентифицируются как супесь легкопесчаная, песок связный мелкозернистый и песок связный крупнозернистый соответственно (табл. 3). В створах Перемерки и Низовка–Волга наблюдается минимальное содержание метана и его предельных и непредельных гомологов (табл. 1), что свидетельствует о незначительном поступлении свежего ОВ. В створе Мелково значительно возрастают концентрации метана и его гомологов на фоне низкой концентрации ТОС. Это говорит об увеличении доли техногенной составляющей в поступающем ОВ. Значение K (табл. 1) указывает

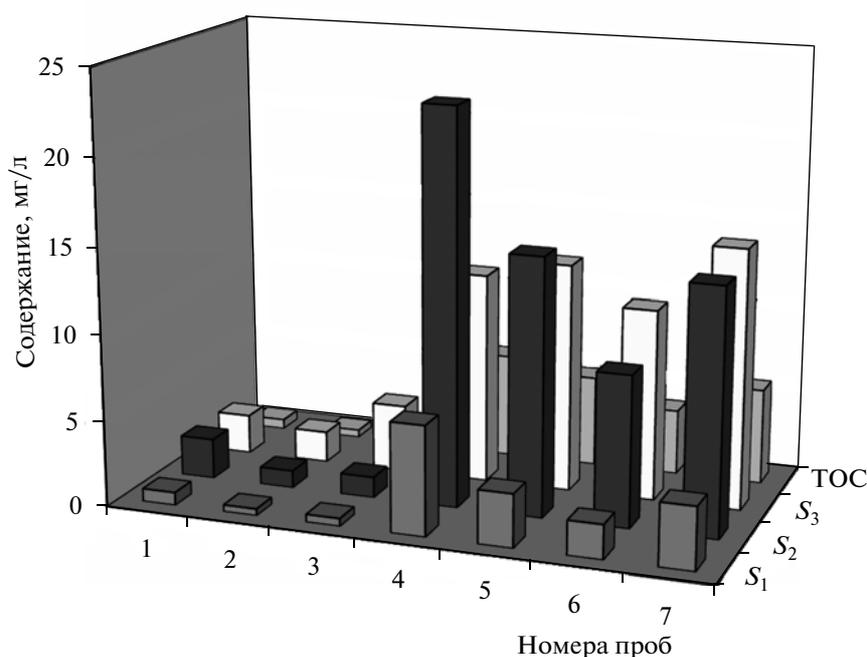


Рис. 3. Распределение суммарных показателей S_1 , S_2 , S_3 , ТОС в пробах ДО (на примере образцов 2004 г.). Точки опробования: 1 – руч. Малые Перемерки, 2 – Мелково–Видогощи, 3 – Низовка–Волга, 4 – Низовка–Шоша, 5 – Плоски, 6 – Конаково, 7 – Клинцы.

на интенсивный процесс преобразования ОВ в этих районах водохранилища. Распределение суммарных показателей УВ (S_1 , S_2 , S_3) в исследуемых пробах идентично распределению ТОС (рис. 3), что подтверждается высокими положительными значениями коэффициента корреляции между S_1 , S_2 , S_3 и ТОС (табл. 4). Однако количественные соотношения индексов HI и OI в исследуемых пробах различаются. В ДО створа Низовка–Волга, где индекс кислорода высокий, в молекулах ОВ преобладают кислородные структуры. Кислородные структуры преобладают и в ДО створа Мелково, расположенного вблизи створа Низовка–Волга. В створе руч. Малые Перемерки – более высокий водородный индекс, следовательно – в молекулах ОВ ДО преобладают водородные структуры.

ДО с более высоким содержанием ТОС (от 3.8 до 6.1%) створов Низовка–Шоша, Конаково и Клинцы по гранулометрическому составу относятся к суглинкам и глине илстой. Максимальные содержания метана проявляются в ДО створов Плоски и Низовка–Шоша. Низкое значение K для указанных створов свидетельствует об интенсивном процессе преобразования ОВ.

В ДО створов Мелково и Низовка–Волга (песчаного и супесчаного состава) и Конаково и Клинцы (суглинистого и глинистого состава) величина

S_3 превышает в разной степени величину S_2 (табл. 2). Поэтому ОВ в ДО указанных районов можно охарактеризовать как окисленное, содержащее преимущественно кислородные структурные группировки (карбонильные, карбоксильные, фенольные и др.). Это подтверждают и значения OI и HI (табл. 2). Для створа Низовка–Шоша наблюдается обратная картина. Величина S_2 преобладает над величиной S_3 , что указывает на приоритетное содержание в ОВ высокомолекулярных УВ, в том числе и нефтяного ряда (табл. 2). Это подтверждает также интерпретацию, полученную при использовании метода парофазной газовой хроматографии описанную выше.

В ходе исследований авторами впервые был выполнен анализ изотопного состава органического углерода ДО Ивановского водохранилища (для створов руч. Малые Перемерки, Мелко-

Таблица 4. Значения коэффициентов парной корреляции между основными параметрами пиролитической газовой хроматографии

Параметры	S_1	S_2	S_3	ТОС
S_1	1			
S_2	0.984	1		
S_3	0.783	0.858	1	
ТОС	0.905	0.957	0.967	1

во, Низовка–Волга, Низовка–Шоша, Плоски, Конаково, Клинцы). Результаты исследований представлены в табл. 5. Изотопный состав углерода варьирует в широких пределах. Наиболее низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ (–29, –30‰) характеризуют C_{орг} в створах Конаково, Низовка–Шоша, Мелково, Низовка–Волга. Наиболее высокие $\delta^{13}\text{C}$ (от –26 до –28‰) характерны для районов Плоски, Клинцы, Малые Перемерки. Как указывалось ранее, параметр *HI/OI* определяется соотношением кислородных и водородных атомов в ОВ. В терригенном материале содержится много кислородных функциональных групп. Поэтому он характеризуется низким отношением *HI/OI*, при этом терригенное ОВ обладает более низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$. Это районы Конаково, Мелково и Низовка–Волга (*HI/OI* < 1, $\delta^{13}\text{C}$ составляет –29...–30‰). Здесь главенствующий процесс – поступление терригенного ОВ. В районах створов Плоски, Клинцы и Малые Перемерки в ДО накапливается высокоокисленное ОВ (*HI/OI* > 1) более тяжелого изотопного состава (*HI/OI* > 1, $\delta^{13}\text{C}$ составляет –26...–28‰), что говорит о большом вкладе планктоногенного материала. Как было отмечено в [3], между параметром *HI/OI* и величиной $\delta^{13}\text{C}$ должна наблюдаться корреляция. Такая зависимость для ОВ в ДО большинства створов Ивановского водохранилища действительно обнаружена. Однако в створе Низовка–Шоша закономерность нарушается: здесь ДО характеризуются высокими значениями *HI/OI* (18,7), как это имеет место в случае поступления и накопления планктоногенного растительного материала в восстановительных условиях; наряду с этим ДО характеризуются пониженными значениями $\delta^{13}\text{C}$ (–29,82‰), как в случае накопления терригенного детрита. Это можно объяснить поступлением специфического ОВ в составе вод р. Шоши, дренирующей болотистую местность и впадающей в водохранилище в этой его части. ОВ в ДО руч. Малые Перемерки также имеет своеобразные геохимические черты – равные значения водородного и кислородного индексов (*HI/OI* = 1) и среднее для всех исследованных проб значение $\delta^{13}\text{C}$ (–28,77‰), что обусловлено поступлением техногенного ОВ в составе сточных вод.

ВЫВОДЫ

Впервые изучено распределение газовых углеводородов C₁–C₅ в ДО Ивановского водохранилища. Газовое поле ДО весьма изменчиво в различных районах водохранилища как по уровню газонасыщенности, так и по спектру углеводо-

Таблица 5. Изотопный состав C_{орг} ($\delta^{13}\text{C}$) в ДО Ивановского водохранилища

Место отбора пробы	$\delta^{13}\text{C}$, ‰
руч. Малые Перемерки	–28,77
Мелково	–29,86
Низовка–Волга	–29,37
Низовка–Шоша	–29,82
Плоски	–26,21
Конаково	–30,86
Клинцы	–28,08

родных газов. Это свидетельствует о неоднородности состава ОВ осадков и о различии условий его поступления и процессов преобразования. В газах выявлены предельные УВ от метана до пентана C₁–C₅, включая изомеры *i*-C₄ и *i*-C₅ и непредельные соединения C₂–C₄.

Установлена корреляционная связь между распределением метана и распределением его более высокомолекулярных гомологов, что подтверждает их генетическую связь в ДО.

Проведена оценка динамики процессов. Полученные результаты свидетельствуют об увеличении интенсивности микробиологических процессов и трансформации ОВ для большинства районов Ивановского водохранилища. Исключение – районы Мошковичского зал., створы Городня и Конаково, где зафиксировано накопление техногенного ОВ и не происходит улучшения экологической ситуации.

Показана высокая информативность использования источников ОВ в качестве биогеохимических маркеров, а также для оценки интенсивности процессов преобразования углеводородных газов.

Выполнены исследования изотопного состава углерода ОВ в ДО Ивановского водохранилища – $\delta^{13}\text{C}$, который варьирует в диапазоне от –26,21 до –30,86‰. Некоторые различия изотопного состава связаны с преобладающим поступлением ОВ терригенного, планктоногенного и техногенного происхождения на различных участках водохранилища.

Авторы выражают благодарность В.С. Севастьянову (ГЕОХИ РАН) за проведение лабораторных измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ в пробах ДО, а также Н.В. Кирпичниковой (ИВП РАН) за помощь в проведении экспедиционных работ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бродский Е.С., Лукашенко Ю.М., Калинин Г.А., Савчук С.А. Системный подход к идентификации органических соединений в сложных смесях загрязнителей окружающей среды // Журн. аналитической химии. 2002. Т. 57. № 6. С. 585–591.
2. Галимов Э.М., Кодина Л.А. Исследование органического вещества и газов в осадочных толщах дна мирового океана. М.: Наука, 1982. 229 с.
3. Галимов Э.М., Кодина Л.А., Степанец О.В., Коробейник Г.С. Биогеохимия Российской Арктики. Карское море. Результаты исследований по проекту SIRRO 1995–2003 годы // Геохимия. 2006. № 11. С. 1139–1191.
4. Дзюбан А.Н. Роль процессов цикла метана в круговороте органического вещества в озерах разного типа // Вод. ресурсы. 2003. Т. 30. № 4. С. 452–460.
5. Жижченко Б.П. Углеводородные газы. М.: Недра, 1984. 112 с.
6. Жильцова Л.И. Применение пиролитической газовой хроматографии для изучения органического вещества при геохимических исследованиях. М.: ВИМС, 1987. 54 с.
7. Кодина Л.А., Токарев В.Г., Коробейник Г.С. и др. Природный фон углеводородных газов (C₁–C₅) водной массы Карского моря // Геохимия. 2008. № 7. С. 721–733.
8. Мартынова М.В. О газовом составе воды и отложений небольшого озера // Геохимия. 1995. № 6. С. 905–909.
9. Мартынова М.В. О газовом составе пресноводных озерных илов // Вод. ресурсы. 2000. Т. 27. № 2. С. 207–212.
10. Мартынова М.В., Ломова Д.В., Незаметдинова Д.А. О пространственно-временном распределении газов в илах Можайского водохранилища // Вод. ресурсы. 1999. Т. 26. № 1. С. 76–80.
11. Немировская И.А., Бреховских В.Ф., Казмирук Т.Н. Происхождение углеводов в донных осадках Ивановского водохранилища // Вод. ресурсы. 2009. Т. 36. № 3. С. 354–362.
12. Орлов Д.С., Каспаров С.В., Минько О.И. и др. Явления образования рассеянного углерода в почвах // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 1. С. 212–215.
13. Тополов А.А. Донное газообразование в озерах Забайкалья. Новосибирск: Наука, 1990. 79 с.
14. Федоров Ю.А., Тамбиева Н.С., Гарькуша Д.Н., Хорошевская О.В. Метан в водных экосистемах. Ростов/Д; М.: Ростиздат, 2005. 329 с.
15. Шепелева Е.С. Эколого-геохимические исследования поведения тяжелых металлов в водных и наземных экосистемах Ивановского водохранилища: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. М.: МГУ, 2004. 30 с.
16. Эспиталье Дж., Дроует С., Маркуис Ф. Оценка нефтеносности с помощью прибора Rock-Eval с компьютером // Геология нефти и газа. 1994. № 1. С. 23–32.
17. Яшин Я.И. Основные достижения хроматографии в XX столетии // Лабораторный журн. 2002. № 1 (1). С. 8–10.
18. Korobeinik G.S., Tokarev V.G., Waisman T.I. Geochemistry of hydrocarbon gases in the Kara Sea sediments // Rep. Polar mar. Res. 2002. V. 419. P. 158–164.
19. Tung J.W.T., Tanner P.A. Instrumental determination of organic carbon in marine sediments // Marine Chemistry. 2003. V. 80. № 2–3. P. 161–170.