

ПРОБЛЕМЫ ВОД СУШИ

УДК 550.47:556.54

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДАХ И ДОННЫХ ОСАДКАХ р. ЧЕРНАВКА, ВПАДАЮЩЕЙ В ОЗЕРО ЭЛЬТОН

© 2023 г. И. А. Немировская^{1,*}, Т. А. Канапацкий², А. В. Храмцова¹

Представлено академиком РАН Л.И. Лобковским 18.01.2023 г.

Поступило 18.01.2023 г.

После доработки 15.02.2023 г.

Принято к публикации 17.02.2023 г.

Изучены органические соединения: $C_{орг}$, липиды, углеводороды (УВ) — алифатические (АУВ) и полициклические ароматические (ПАУ) во взвеси поверхностных вод и в донных осадках мелководной р. Чернавки, впадающей в самосадочное оз. Эльтон. Обнаружены высокие концентрации органических соединений в поверхностных водах, которые для липидов, АУВ и ПАУ в среднем составили 692, 80 и 0.79 мкг/л соответственно. Состав алканов в водной взвеси соответствовал выветренным нефтяным УВ. Трансформация УВ происходит здесь не в ходе седиментации, а на границе вода–донный осадок. В результате состав АУВ осадков отличался от состава АУВ взвеси присутствием планктоногенных низкомолекулярных гомологов $n-C_{15}-C_{17}$ и резким увеличением серии нечетных высокомолекулярных алканов, а состав ПАУ — увеличением доли нафталина.

Ключевые слова: р. Чернавка, оз. Эльтон, взвесь, донные осадки, липиды, алифатические и полициклические ароматические углеводороды, $C_{орг}$, алканы

DOI: 10.31857/S2686739723600091, **EDN:** UJNJFX

Эльтон — соленое бессточное самосадочное озеро на севере Прикаспийской низменности, площадью 155 км². Вода озера представляет собой маслянистый на ощупь насыщенный хлоридно-магниево-натриевый рассол, минерализация которого изменяется от 300 до 645 PSU. Большую часть озера занимает толстая (10–15 см) корка соли [1].

Воды рек Приэльтона при впадении в озеро имеют соленость от 15 до 32 PSU, донные осадки в устьях рек — даже до 170 PSU, а озерные осадки от 320 до 400 PSU [2]. По химическому составу, содержанию железа, сероводорода и др. осадки оз. Эльтон близки к осадкам Мертвого моря [3].

Интенсивная первичная продукция, характерная для гипертрофных водоемов, насыщает воды и донные осадки органическими веществами

(ОВ), а их состав обогащается углеводородами (УВ), постоянными компонентами липидной фракции [1, 4]. В этом процессе участвуют также местные геологические условия, а именно перспективная нефтегазоносная Эльтонская солянокупольная структура [3, 5–7].

Имеющиеся данные о составе веществ в оз. Эльтон в основном относятся к минеральным соединениям [3, 5], органическая компонента практически не изучена [2]. Чтобы закрыть этот пробел, было проведено исследование органических соединений ($C_{орг}$, липидов и УВ) во взвеси и в донных осадках в устье р. Чернавки (рис. 1).

Пробы воды отбирали пластиковым стаканом (250 мл) и горизонтальной седиментационной ловушкой [8]. Органические соединения выделяли на стекловолокнистые фильтры GF/F. Концентрацию липидов и АУВ определяли методом ИК-спектрофотометрии [9, 10], содержание и состав алканов — методом газовой хроматографии, ПАУ — флуоресцентным методом [11], а их состав — методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ); органический углерод ($C_{орг}$) — методом сухого сжигания. Для пересчета концентраций АУВ в $C_{орг}$ в осадках использовали

¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова
Российской академии наук, Москва, Россия

²Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского,
ФИЦ биотехнологии Российской академии наук,
Москва, Россия

*E-mail: nemir44@mail.ru

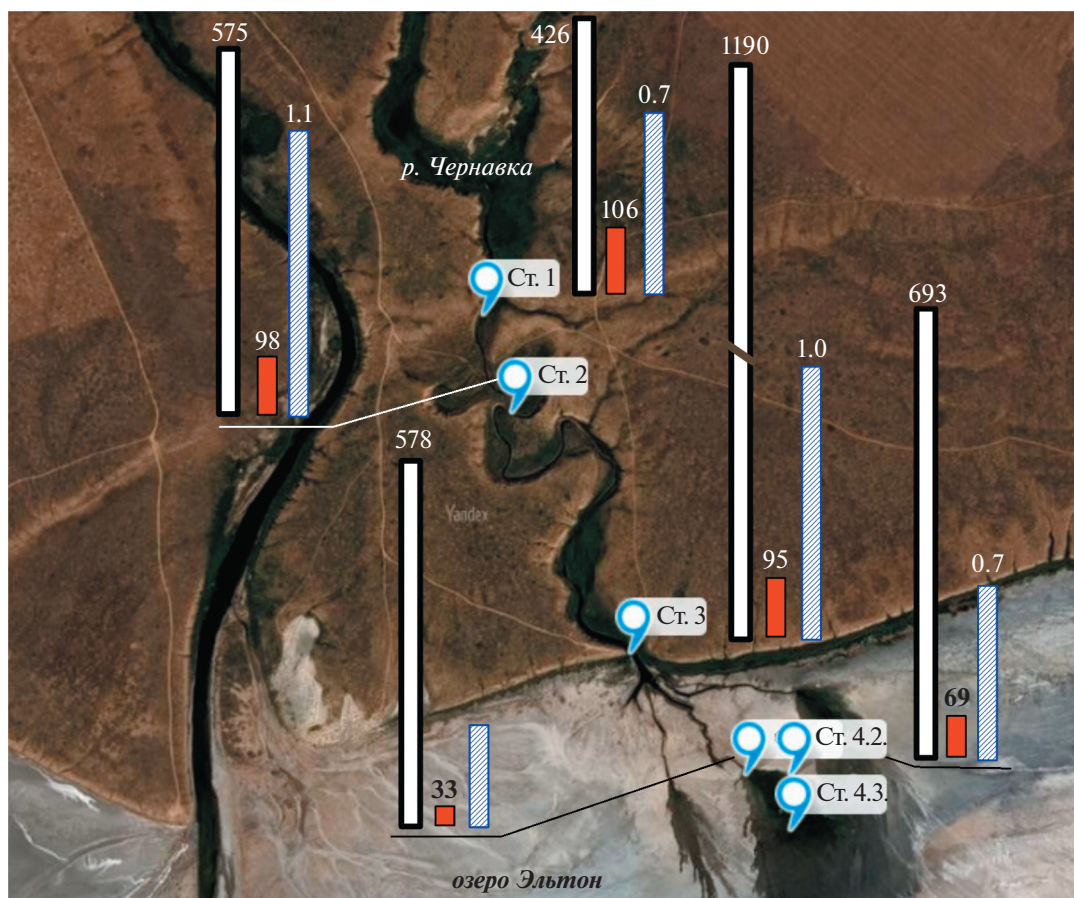


Рис. 1. Распределение в мкг/л (цифры над столбцами): липидов (белые столбцы), АУВ (красные столбцы) и ПАУ (заштрихованные столбцы) в водах р. Чернавки и оз. Эльтон.

коэффициент 0.86. Подробности методических процедур описаны в [8–11].

Анализы выявили высокие концентрации липидов (426–1190, в среднем 692 мкг/л), АУВ (33–106, в среднем 80 мкг/л) и ПАУ (0.39–1.13 в среднем 0.79 мкг/л) в водах (рис. 1). Обычно в устьевых зонах при смешении речных вод с морскими наблюдаются резкие изменения в составе взвеси [12], но в данном случае больших различий в содержании АУВ и ПАУ по течению реки практически не наблюдалось (рис. 1). Тем не менее максимальное содержание липидов (1190 мкг/л) выявлено на ст. 3 в устьевом створе р. Чернавки, где глубина русла достигает 1.5 м, а ширина – 10 м. Далее глубина резко уменьшается до 40–10 см, а русло распадается на несколько протоков. Ст. 3 приурочена к зоне взаимодействия речных и озерных вод.

Во взвеси, которая собирается в ловушках, содержание органических соединений оказалось выше, чем в поверхностных водах. Их средние концентрации возросли для липидов, АУВ и ПАУ

по сравнению с поверхностными водами в 11.2, 6.3 и 5.2 раза соответственно.

Содержание АУВ, которые при определении загрязненности водоемов [9] считаются нефтяными, в большинстве проб превышало установленную для нефтяных УВ величину ПДК (50 мкг/л), хотя источники нефтяного загрязнения в этом районе отсутствовали. Концентрации ПАУ, определенные флуоресцентным методом, также оказались довольно высокими, и были выше, чем в водах Волги (0.005–0.051 мкг/л в среднем 0.020 мкг/л) [13].

Природное происхождение АУВ в водах Приэльтонья подтверждает низкая доля АУВ в составе липидов – 6.5–24.8%, в среднем 13.2%. В акваториях, куда поступают нефтяные загрязняющие вещества, доля АУВ может увеличиваться до 80% [10], а в водах Волги в районе крупных городов она возрастала с 17–30 до 50–70% [13]. Кроме того, в водах бассейна оз. Эльтон существует связь в распределении липидов и АУВ ($r = 0.98$) и между углеводородными классами: $r(\text{ПАУ} - \text{АУВ}) = 0.97$, которая отсутствовала в водах р. Волги. Послед-

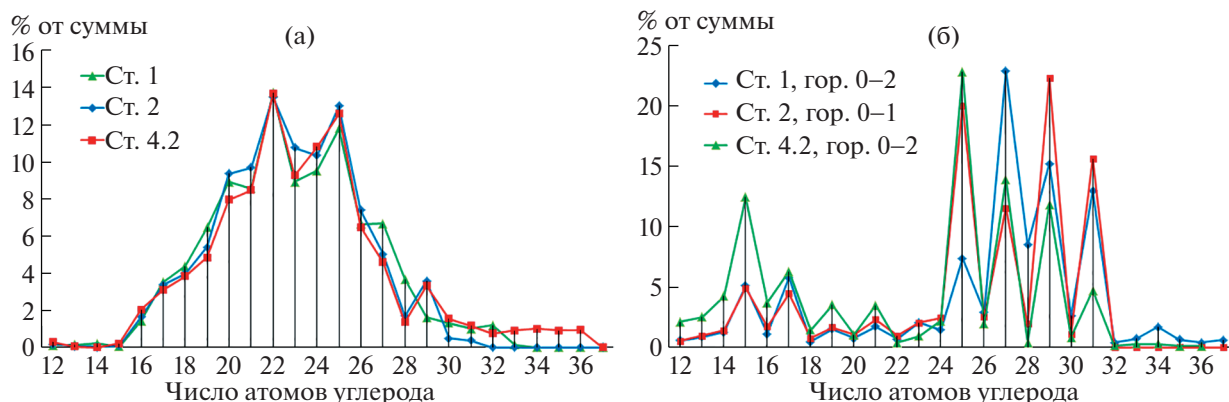


Рис. 2. Состав алканов на отдельных станциях в поверхностных водах (а) и в поверхностном слое донных осадков (б).

нее может свидетельствовать об одинаковых источниках, их формирующих [12].

Согласно полученным данным, состав алканов в здешних водах соответствовал выветренным нефтяным углеводородам (рис. 2 а), что встречается редко даже в тех акваториях, куда поступают нефтяные загрязнения [10]. Во всех наших пробах доминировали низкомолекулярные гомологи, так как отношение $L/N = \Sigma(C_{12}-C_{24})/\Sigma(C_{25}-C_{37})$ изменялось в интервале 1.81–2.19. Однако пик при $n-C_{22}$ может указывать на микробную трансформацию алканов. Значения CPI (отношение нечетных к четным гомологам в высокомолекулярной области) колебались около 1 (0.96–1.06), что характерно для нефтяных УВ [10]. Кроме того, преобладание фитана над пристаном (пристан/фитан = 0.29–0.37) также может указывать на нефтяной характер АУВ. Незначительное превышение более устойчивых изо-соединений над n -алканами (величина $K_i = (i-C_{19} + i-C_{20})/(C_{17} + C_{18})$ изменялась в интервале 1.05–1.24), может свидетельствовать о слабой трансформации АУВ, что подтверждают также низкие величины отношения C_{17}/C_{25} (0.25–0.30). В пробах из ловушек состав алканов был иной, особенно в высокомолекулярной области, где доминировали нечетные терригенные гомологи ($L/N = 0.35-0.94$), а значения $CPI > 1$ (1.56–2.34). Однако в низкомолекулярной области распределение гомологов в этих пробах так же, как и в поверхностных водах, было плавным (пики отсутствовали), и автохтонные процессы были подавлены.

Донные отложения представлены илами, которые используются на многих курортах как лечебные грязи (пелоиды) [3]. По содержанию сульфатов осадки в устьях рек, питающих Эльтон, сопоставимы с морскими поверхностными осадками (7–19 ммоль/дм³) в высокопродуктивных прибрежных зонах и с осадками гиперсоленых озер с минерализацией 125–330 PSU (118–1468 ммоль/дм³)

[14, 15]. Верхний горизонт речных осадков представлял собой окисленный желтовато-серый наиллок, мощностью не более 0.8 см с содержанием $C_{орг}$ 0.532–3.567% и АУВ 12–50 мкг/г. Ниже располагались сильно восстановленные осадки ($Eh -210...-450$ мВ), представленные пелитовым или алевро-пелитовым илами с примесью мелкого песка. Толщина этого слоя изменялась от 4 до 15 см в зависимости от места [2]. Глубже располагался заиленный мелкозернистый песок серого цвета, переходящий в глину. Часто в осадках присутствовал запах нефтепродуктов и сероводорода.

Распределение $C_{орг}$ зависит от гранулометрического типа осадков (в частности от их влажности – Вл), поэтому $r(C_{орг}-Вл.) = 0.60$, $n = 22$, $p < 0.01$). Напротив, зависимости между $C_{орг}$ и АУВ и АУВ и Вл. отсутствовали: $r(АУВ-C_{орг}) = 0.21$ и $r(АУВ-Вл.) = 0.30$, что может указывать на разную природу ОВ в целом и АУВ.

С глубиной захоронения наблюдается несколько типов распределения органических соединений. В частности, на Ст. 1 осадок уплотнялся, и происходило одинаковое уменьшение влажности (от 80 до 29% на глубине 16–22 см), концентраций $C_{орг}$ (от 3.60 до 0.58%) и АУВ (от 50 до 13 мкг/л) (рис. 3 а). На остальных станциях не наблюдалось равномерного уменьшения $C_{орг}$ и АУВ с глубиной захоронения. В частности на Ст. 2 на горизонте 25–30 см произошел рост концентраций АУВ почти в 2 раза, с одновременным уменьшением содержания $C_{орг}$ в 2.4 раза. При этом редокс-потенциал изменялся от –327 до –340. В результате доля АУВ в составе $C_{орг}$ возросла в 4.5 раза и составила 1.7%. На ст. 3 в глубинных горизонтах концентрации $C_{орг}$ и АУВ были выше, чем в поверхностных, а значения Eh изменялись до –382.

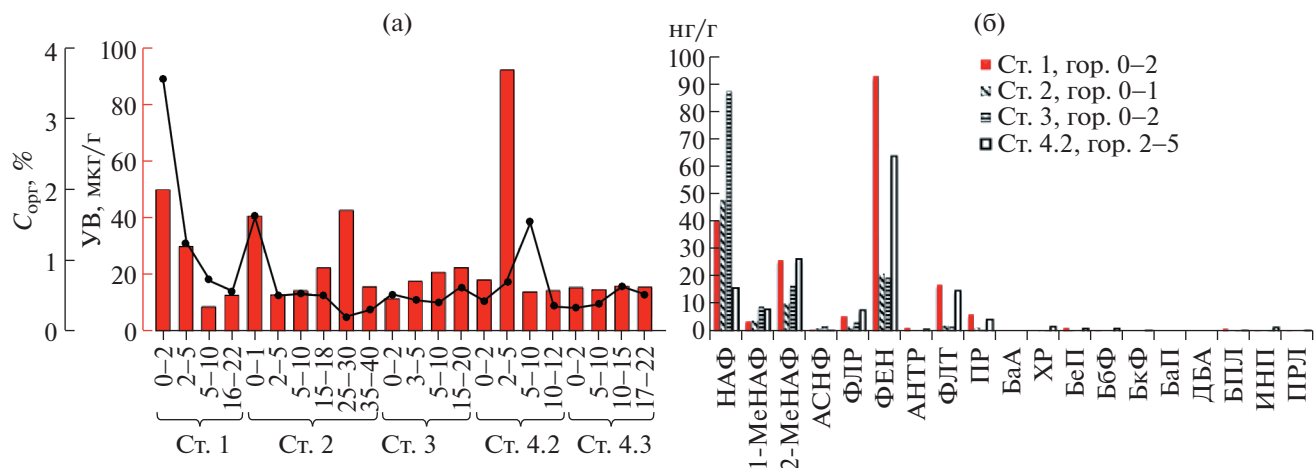


Рис. 3. Распределение в донных осадках АУВ и C_{org} с глубиной захоронения (а) и состав ПАУ на отдельных горизонтах (б). НАФ — нафталин, 1-МеНАФ — 1-метилнафталин, 2-МеНАФ — 2-метилнафталин, АЦНФ — аценафтен, ФЛР — флуорен, ФЕН — фенантрен, АНТР — антрацен, ФЛ — флуорантен, ПР — пирен, БаН — бенз(а)антрацен, ХР — хризен, БеП — бенз(е)пирен, БбФ — бенз(б)флуорантен, БкФ — бенз(к)флуорантен, БаП — бенз(а)пирен, ДБА — дибенз(а, h)антрацен, БПЛ — бенз(g, h, i)перилен, ИНП — индено[1, 2, 3-с, d]пирен, ПРЛ — перилен.

Состав алканов поверхностного слоя осадков отличался от алканов взвеси бимодальным распределением гомологов (рис. 2 б). В низкомолекулярной области увеличивались пики автохтонных планктоногенных алканов ($n-C_{15}-C_{17}$), а в высокомолекулярной — серия нечетных терригенных гомологов $n-C_{25}-C_{31}$. Поэтому значения $СРІ$ (3.49—7.94) были значительно выше, чем во взвеси.

Совершенно необычным оказался состав ПАУ в донных осадках (рис. 3 б), который характеризовался высоким содержанием нафталинов (33—77% от суммы) и фенантрена (13—46%). При этом в их составе практически отсутствовали высокомолекулярные соединения, доля которых не превышала 27%. Общая тенденция трансформации ПАУ в процессе седиментации обычно приводит к уменьшению содержания низкомолекулярных, 2–3-х кольчатых и увеличению относительного содержания 5–6 кольчатых полиаренов во взвеси [10, 16–18]. Нафталины — наименее устойчивые из полиаренов, которые должны легко разлагаться в процессе седиментации [16]. В поверхностном горизонте на ст. 3 сумма нафталинов достигала 77% в составе ПАУ. Низкие концентрации флуорантена и пирена (значения отношения флуорантен/флуорантен+пирен колебались в интервале 0.58–0.73) однозначно указывали на незначительное влияние продуктов сжигания топлива на состав ПАУ [17, 18]. АУВ синтезируются фитопланктоном и составляют основную углеводородную фракцию нефтей. ПАУ также содержатся в нефтях, но основной их источник — продукты горения топлива [16, 18]. При этом в сравнительно мягких условиях образования сырых нефтей

формируются в основном алкил-замещенные низкомолекулярные арены, а в высокотемпературных процессах горения, как правило, происходит образование неалкилированных переконденсированных ПАУ — пиренов, бенз- и индопиренов [18].

Таким образом, довольно высокие концентрации УВ (АУВ и ПАУ) во взвеси поверхностных вод, и их нефтяной состав (в отсутствие источников загрязнения) можно объяснить как гиперпродуктивностью вод, так и значительным нефтегазовым потенциалом западной части Прикаспийской впадины [6, 7, 19]. Общим для всех изученных осадков стало также увеличение доли нафталина, а не 2-метил-нафталина, который является маркером нефтяного происхождения ПАУ [13, 14, 17]. При этом очевидно, что их преобразование происходит не в процессе седиментации (из-за малых глубин р. Чернавки), а на границе вода—осадок. В результате состав алканов в осадках отличался от состава алканов во взвеси присутствием планктоногенных низкомолекулярных гомологов $n-C_{15}-C_{17}$ и резким увеличением серии нечетных терригенных высокомолекулярных алканов. Нафталин при образовании в продуктивных горизонтах должен легче просачиваться по разломам и трещинам в осадках, поэтому ключевыми элементами системы становятся зоны генерации углеводородов, пути и условия миграции через резервуары и покрышки [7]. В поверхностных слоях осадков на контакте с растворенным в воде кислородом, биодегградация УВ наиболее интенсивна [2, 20]. В анаэробных условиях она происходит значительно медленнее, что способствует росту концентраций высокомолекулярных

терригенных гомологов в составе АУВ, а в составе ПАУ — нафталинов. Здесь разные группы нативных анаэробных микроорганизмов (сульфатредуцирующих, нефтеокисляющих, бродильных и денитрификаторов) участвуют в преобразовании ОВ донных осадков в восстановительных условиях [2, 20]. Процессы восстановления, затрагивающие соединения серы, железа, марганца, происходят в осадках за счет энергии окисления органических соединений в процессе анаэробного распада.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены при финансовой поддержке госзадания Министерства науки и высшего образования РФ, тема № FMWE-2021-0006; обобщение материала и написание статьи — при финансовой поддержке Российского научного фонда: проект № 23-27-00262.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Номоконова В.И., Зинченко Т.Д., Попченко Т.В. Трофическое состояние соленых рек озера Эльтон // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2013. Т. 15. № 3 (1). 476–483.
2. Канапацкий Т.А., Самылина О.С., Плотников А.О. и др. Микробные процессы продукции и деградации органического вещества в солоноводных реках Приэльтона (Волгоградская область) // Микробиология. 2018. Т. 87. № 1. С. 56–69.
3. Мязина Н.Г. Геотектонические и гидрохимические особенности Эльтонской солянокупольной структуры // Достижения в области биологии и наук о Земле. 2017. Т. 2. № 2. С. 235–242.
4. Вернадский В.И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. М.: Наука, 2001. 376 с.
5. Некруткина Ю.А. Природный парк “Эльтонский”: природнорекреационный потенциал // Биоразнообразие и проблемы природопользования в Приэльтоне. Волгоград: ПринТерра, 2006. С. 91–96.
6. Кононов Ю.С. О поисках нефти и газа в пограничных районах Прикаспийской и Волго-Уральской провинций // Недра Поволжья и Прикаспия. 2016. № 85. С. 9–19.
7. Шмаков В.Д. Углеводородная система запада Прикаспийской впадины в связи с перспективами нефтегазоносности // Вестник Санкт-Петербургского университета. Науки о Земле. 2009. № 2 (7). С. 36–41.
8. Митяев М.В. Прибор учета латерального потока осадочного вещества // Океанология. 2019. Т. 59. № 5. С. 870–874.
9. Качество морских вод по гидрохимическим показателям. Ежегодник 2020, под ред. Коршенко А.Н. Иваново: ПрессСто. 2022. 240 с.
10. Немировская И.А. Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М.: Науч. мир, 2013. 432 с.
11. Intergovernmental Oceanographic Commission. Manual for Monitoring Oil and Dissolved/Dispersed Petroleum Hydrocarbons in Marine Waters and on Beaches. Paris, France, UNESCO, 1984. 35 p. (Intergovernmental Oceanographic Commission Manuals and Guides; 13).
12. Nemirovskaya I.A., Khramtsova A.V. Anthropogenic and natural hydrocarbons in water and sediments of the Kara Sea // Mar. Pollut. Bull. 2022. V. 185. Part A, 114229.
13. Немировская И.А., Островская Е.В., Попова Н.В. Загрязнение углеводородами Волжского бассейна и мелководной части Северного Каспия // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2017. № 5. С. 203–217.
14. Lein A. Yu., Pimenov N., Rusanov I., et al. Seasonal dynamics of the sulphate reduction rate on the north-western Black Sea shelf // Estuarine, Coastal and Shelf Science. 2002. V. 54. № 3. P. 385–401.
15. Sorokin Y.I., Zakuskina O. Y. Acid-labile sulfides in shallow marine bottom sediments: A review of the impact on ecosystems in the Azov Sea, the NE Black Sea shelf and NW Adriatic lagoons // Estuarine, Coastal and Shelf Science. 2012. V. 98. P. 42–48.
16. AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme): Chemicals of Emerging Arctic Concern. (2016) Oslo, Norway. 2017. 353 p.
17. Yunker M.B., Macdonald R.W., Ross P.S., et al. Alkane and PAH provenance and potential bioavailability in coastal marine sediments subject to a gradient of anthropogenic sources in British Columbia, Canada // Organic Geochemistry. 2015. № 89–90. P. 80–116.
18. AMAP. Sources, Inputs and Concentrations of Petroleum Hydrocarbons, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and other Contaminants Related to Oil and Gas Activities in the Arctic, Chapter 4 / Assessment 2007: Oil and Gas Activities in the Arctic — Effects and Potential Effects. V.2. Oslo: AMAP, 2010. 87 p.
19. Матлошинский Н.Г., Адилбеков К.А. Углеводородные системы — основа стратегии успешных поисков месторождений нефти и газа (на примере прикаспийской впадины) // Нефть и газ. 2019. № 4 (112). С. 32–46.
20. Леин А.Ю., Иванов М.В. Биогеохимический цикл метана в океане М.: Наука, 2009. 576 с.

FEATURES OF THE DISTRIBUTION AND COMPOSITION OF ORGANIC COMPOUNDS IN WATER AND BOTTOM SEDIMENTS CHERNAVKA RIVER FLOWING INTO ELTON LAKE

I. A. Nemirovskaya^{a, #}, T. A. Kanapatskiy^b, and A. V. Khramtsova^a

^a*Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

^b*Winogradsky Institute of Microbiology Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: nemir44@mail.ru*

Presented by Academician of the RAS L.I. Lobkovsky January 18, 2023

Organic compounds: C_{org}, lipids, hydrocarbons (HCs) – aliphatic (AHCs) and polycyclic aromatic (PAHs) in suspended particulate matter of surface waters and in bottom sediments of the shallow Chernavka River, which flows into a self-sustaining Elton Lake were studied. High concentrations of organic compounds were found in surface waters: in averaged 692, 80 and 0.79 µg/L for lipids, AHCs, and PAHs respectively. The composition of alkanes in the aqueous suspension corresponded to the weathered oil hydrocarbons. HC transformation occurs here not in the course of sedimentation, but at the water–bottom sediment interface. As a result, the AHC composition of the sediments differed from that of the particulate matter in the presence of planktonogenic low molecular weight homologues of n C₁₅–C₁₇ and a sharp increase in the series of odd high molecular weight alkanes, while the PAH composition differed in the increase in the proportion of naphthalene.

Keywords: Elton Lake, Chernavka River, suspended particulate matter, bottom sediments, lipids, aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons, C_{org}, alkanes