

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР

ИНСТИТУТ БИОЛОГИИ ЮЖНЫХ МОРЕЙ им. А. О. КОВАЛЕВСКОГО

ISSN 0203-4646

ЭКОЛОГИЯ МОРЕЯ

1871



ИНБЮМ

28
—
1988

О РОЛИ АНТРОПОГЕННОГО ФАКТОРА В ФОРМИРОВАНИИ БИТУМОИДОВ (НА ПРИМЕРЕ ЧЕРНОМОРСКИХ ДОННЫХ ОСАДКОВ БЕРЕГОВОЙ ЗОНЫ)

Органическое вещество современных донных осадков в районах его массового накопления отличается от такового донных осадков, содержащих менее 4% $C_{орг}$ [4]. В первом случае органическое вещество битумизировано, причем основу битумоидов составляют асфальтены и находится оно на ранних стадиях преобразования, во втором — органическое вещество из обычных донных осадков значительно преобразовано.

Донные осадки береговой зоны моря накапливают органическое вещество ($C_{орг} > 4\%$), битумоиды и углеводороды [3]. Природа битумоидов этих осадков отличается от природы битумоидов обычных осадков. Изучался свободный битумоид А. Для определения роли антропогенного фактора в формировании битумоидов, кроме битумоида А, исследовали связанный битумоид С.

Материал и методы. Материалом послужили 32 воздушно-сухие дночерпательные пробы черноморских донных осадков береговой зоны различного гранулометрического состава и разной степени подверженности антропогенному воздействию.

В пробах измерены рН и Еh на иономере И-102, определена натуральная влажность высушиванием при 105 °С. В воздушно-сухих пробах найдены $C_{орг}$ и $N_{общ}$ с помощью СНН-анализатора и углеводороды на ИКС-29 [2]. Битумоиды как один из показателей преобразованности органического вещества изучены более детально. Определен их элементный состав: (С, Н) на СНН-анализаторе, сумма гетероатомов S + N + O по разнице между 100% и суммой элементов С и Н, определенных на СНН-анализаторе. Кроме того, отдельно экстрагированы свободный битумоид А смесью этанол-бензола (1:1) в аппарате Сокслета и связанный битумоид С после обработки осадка 10%-ным раствором HCl такой же смесью растворителей.

Групповой анализ битумоидов А и С, микрохроматография выделенной фракции масел и газожидкостная хроматография алканов проведены по методикам [2].

Результаты и обсуждения. Донные осадки относятся к пелитовым и алевритовым карбонатным илам, илистым пескам и пескам разной степени восстановленности (Еh изменяется от -137 до +217 мВ) (табл. 1). Активная реакция среды изменяется от нейтральной в илах (рН 7,54—7,55) до слабощелочной в песках (рН 7,90—8,04). Содержание $C_{орг}$ в илах на порядок больше, чем в песках (5,1 и 0,3%). Меняется и содержание азота от 0,28% в илах до 0,06% в песках. Судя по отношению С/Н, равным 15,14—17,23, илы имеют карбонизированное органическое вещество, илистые пески обогащены углеродом — С/Н здесь 14,36 против 7,59 в песках. Это связано, по-видимому, с накопившимися в осадках углеводородами: до 3,59 г/100 г сухого осадка в илах. На порядок меньше их в илистых песках (0,22 г/100) и на два порядка — в песках (0,01 г).

Наличие углеводородов отражается на составе битумоидов. В песках на долю битумоида А приходится 50% суммы битумоида А + С; в других осадках — до 64% (табл. 2). Битуминозность, наиболее высокая в пелитовых илах (битумоид А до 3,48 г/100 г, битумоид С до 2 г/100 г), снижается по мере того, как уменьшается концентрация углеводородов: битумоид А до 0,75—0,03 г/100 г и битумоид С до 0,45—0,03 г/100 г.

Таблица 1. Физико-химические свойства донных осадков

Донный осадок (число проб)	Натуральная влажность, %	Ен, мВ	Сорг, %	Нобщ, %	С/Н	Углеводороды, г/100 г
Ил пелитовый (12)	65,9±2,2	-137± 7,7	5,1±0,24	0,28±0,04	17,23	3,59±0,57
Ил алевритовый (4)	19,8±4,4	-107±20	3,0±0,45	0,22±0,03	15,4	0,55±0,12
Песок илистый (5)	35,4±1,6	+11±30	1,6±0,38	0,11±0,01	14,36	0,22—0,09
Песок (10)	26,8±1,5	+217±20	0,3±0,07	0,06±0,01	7,59	0,01±0,005

Степень битумизации органического вещества пелитовых илов равна 35,4 (по битумоиду А) и 21,7% (по битумоиду С). В песках степень битумизации уменьшается до 5,3—5,0%. В илистых песках и алевритовых илах она составляет 11,1—14,2 по битумоиду А и 6,0—8,2% по битумоиду С.

Высокобитуминизированное органическое вещество илов содержит более восстановленные, чем органическое вещество грубозернистых осадков, битумоиды (табл. 3). Гетероатомов в битумоидах илов найдено всего лишь 9,3—14,0% (битумоид А) и 11,5—18,3% (битумоид С); в песках их 22,6—31,1 и 23,6—24,6% соответственно.

Если количественные различия прослеживаются в осадках разного гранулометрического состава, то такая качественная характеристика, как групповой состав, отличается для битумоидов А и С одного грунта.

Таблица 2. Характеристика органического вещества

Донный осадок (глубина, м)	Органи- ческое вещество, %	Битумоид А			Битумоид С	
		% суммы битумоидов	г/100 г сухого осадка	% органи- ческого вещества	г/100 г сухого осадка	% органи- ческого вещества
Ил пелитовый (10)	9,2	63	3,48	35,4	2,00	21,7
Ил алевритовый (11)	5,4	61	0,75	14,2	0,45	8,2
Песок илистый (11)	2,9	64	0,31	11,1	0,17	6,0
Песок (16)	0,61	50	0,03	5,3	0,03	5,0

Известно, что битумоид С — более окисленный, чем битумоид А [4]. В битумоиде С исследованных осадков атомные отношения Н/С равны 1,42—1,58 (табл. 3), в битумоиде А — 1,60—1,76, т. е. последний более восстановленный. Кроме того, основными группами соединений битумоида С являются асфальтены (46,9—60,1%) и спиртобензолные смолы (20,2—33,5%) (табл. 4). В битумоиде А эти компоненты составляют 5,9—16,0 и 14,4—37,1% соответственно, а основой являются масла (31,5—70,6%) и бензолные смолы (8,5—24,2%). Битумоид С содер-

Таблица 3. Элементный состав битумоидов А и С, %

Донный осадок	Битумоид	С	Н	С+Н+О	Н/С (атомное)
Ил пелитовый	А	79,6±1,1	11,1±0,1	9,3±0,6	1,68
	С	78,2±2,7	10,3±2,0	11,5±3,2	1,58
Ил алевритовый	А	76,5±2,8	10,5±0,4	14,0±1,3	1,67
	С	72,8±2,6	8,8±0,5	18,3±2,8	1,45
Песок илистый	А	67,4±3,2	9,9±0,4	22,6±1,6	1,76
	С	68,4±3,2	8,1±0,8	23,6±2,1	1,42
Песок	А	60,7±4,4	8,1±1,6	31,1±4,9	1,60
	С	67,0±1,7	8,3±0,7	23,6±2,0	1,49

Таблица 4. Групповой состав битумоидов А и С, %

Донный осадок	Битумоид	Масла	Бензол- ные смолы	Спиртобен- зольные смолы	Асфаль- тены	Масла/ас- фальтены	Бензол- ные смолы/ спиртобен- зольные смолы
Ил пелитовый	А	70,6	9,1	14,4	5,9	11,9	0,7
	С	25,1	2,1	21,6	51,2	0,5	0,1
Ил алевритовый	А	60,0	9,0	20,8	10,2	5,8	0,4
	С	19,1	1,80	26,6	52,5	0,4	0,1
Песок илистый	А	40,9	8,5	37,4	13,5	3,0	0,2
	С	15,6	4,1	20,2	60,1	0,2	0,2
Песок	А	31,5	24,2	28,3	16,0	1,9	0,9
	С	13,7	5,9	33,5	46,9	0,3	0,2

жит в три раза меньше масел (13,7—25,1%) и незначительное количество бензольных смол (1,8—5,9%).

Таким образом, битумоид С связан с природным источником органического вещества в большей степени, чем битумоид А [1, 4]. Природа последнего в исследованных осадках определяется привнесенным органическим материалом углеводородного характера. На это же указывает наличие углеводородных компонентов (табл. 5). Количество ароматических и метанонафтовых углеводородов в битумоиде А на 1—2 порядка выше, чем в битумоиде С (359,0 и 833,2 мг/100 г осадка в первом и 4,0 и 28,3 мг/100 г во втором). По мере того как от илов к пескам уменьшается общее содержание углеводородов, прослеживается сокращение разрыва в количественном отношении тех и других углеводородов битумоидов А и С, т. е. в природных донных осадках с преобразованным органическим веществом содержится незначительное количество метанонафтовых и ароматических углеводородов. Основу метанонафтовой группировки углеводородов, как известно из литературных источников и по результа-

Таблица 5. Содержание углеводородных компонентов в битумоидах

Донный осадок	Битумоид	Метанонафто- вые, мг/100 г	Аромати- ческие, мг/100 г	Алканы, мкг/100 г
Ил пелитовый	А	833,2	359,0	207,9
	С	28,3	4,0	17,2
Ил алевритовый	А	268,0	81,0	40,7
	С	14,3	4,8	Не опр.
Песок илистый	А	38,8	7,2	8,4
	С	4,4	3,0	—
Песок	А	0,6	0,02	2,9
	С	1,2	0,06	—

там хроматографического анализа (рис. 1), составляют нафтены (80—90%) [4]. Углеводороды метанового ряда, концентрируясь в пелитовом иле (до 207,9 мкг/100 г), занимают подчиненное положение. В битумоиде С метанонафтовых углеводородов содержится на порядок меньше — 17,2 мкг (табл. 5); нафтовых соединений здесь, как и в битумоиде А, тоже немало (рис. 2).

Таким образом, под воздействием антропогенного фактора формируются разнохарактерные битумоиды. Особенно заметно это в илах. Свидетельством того являются различия в групповом составе свободного восстановленного битумоида А и связанного окисленного битумоида С, а также в составе масел битумоидов. Различия стираются по мере укрупнения материала, составляющего осадки. Но даже в песках битумоид А несет некоторые черты аллохтонной природы.

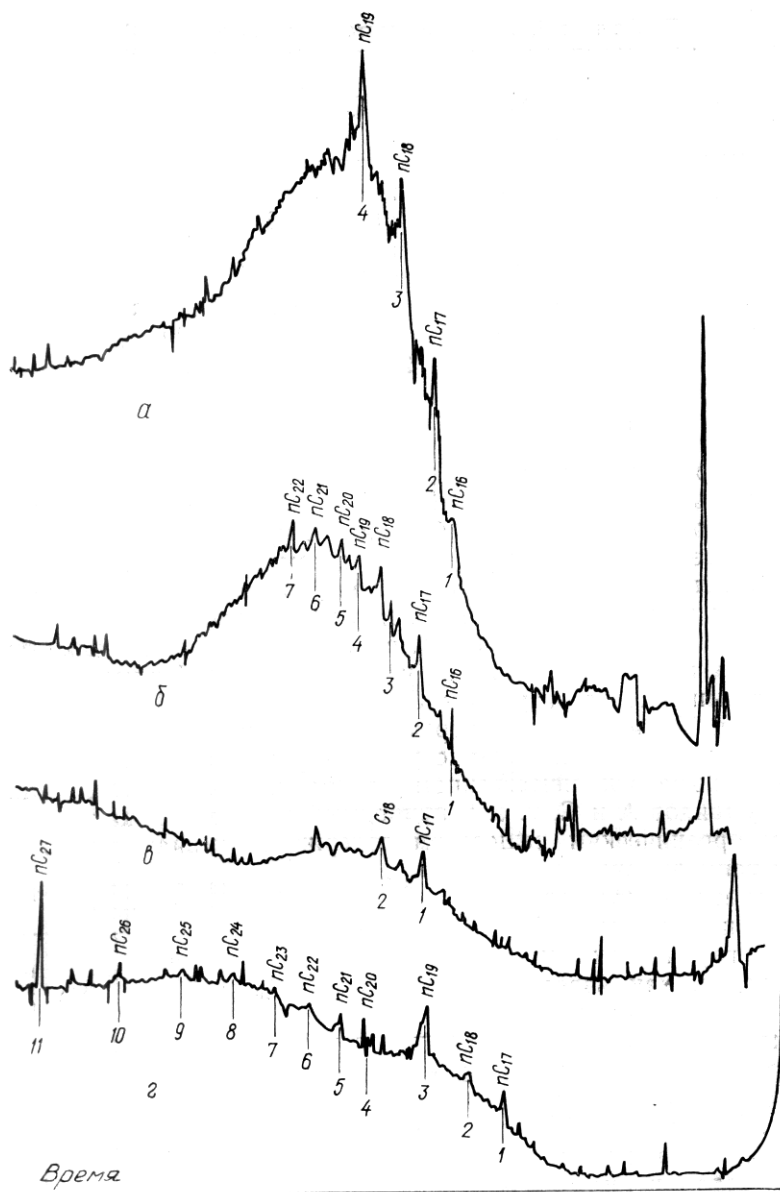


Рис. 1. Хроматограммы алканов битумоида А:
а — пелитовый ил, б — алевритовый ил, в — илистый песок, г — песок

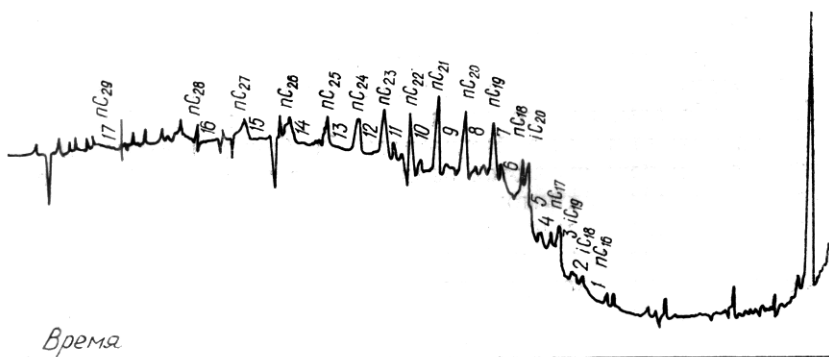


Рис. 2. Хроматограмма алканов битумоида С пелитового ила

1. *Битумоиды органического вещества осадков Черного моря* / А. А. Геодекян, Т. Г. Чернова, Г. Ф. Ульмишек и др. // *Океанология*. — 1977. — 17, вып. 5. — С. 816—823.
2. *Инструкция по определению содержания нефти и нефтепродуктов в судовых водах различного назначения с использованием инфракрасной спектрофотометрии*. — Л., 1982. — 16 с.
3. *Кириухина Л. Н.* Накопление углеводов в донных осадках береговой зоны Черного моря // *Биология моря*. — Киев, 1979. — Вып. 50. — С. 24—27.
4. *Коржикова Л. И., Смирнов Б. А., Бордовский О. К.* К характеристике химического состава органического вещества океанских осадков из районов его массового накопления // *Океанология*. — 1979. — 19, вып. 3. — С. 421—426.

Институт биологии южных морей
им. А. О. Ковалевского АН УССР,
Севастополь

Получено 05.04.84

L. N. KIRYUKHINA

ON THE ROLE OF ANTHROPOGENIC FACTOR IN THE FORMATION OF BITUMOIDS (AS EXEMPLIFIED BY THE BLACK SEA BOTTOM SEDIMENTS OF THE COASTAL ZONE)

Summary

Free A bitumoid and bounded C bitumoid in the Black Sea bottom sediments of the coastal zone of different granulometric composition and of different degree of susceptibility to anthropogenic effect are investigated.

It is found that allochthonous organic material of the hydrocarbon nature changes physicochemical properties of the bottom sediments. At the same time bitumoids of different character are formed. Oils (up to 70%) and benzene resins (up to 24%) make up the basis of the reduced A bitumoid. Their content in the oxidized C bitumoid is three or four times as low.

A number of aromatic and methane-naphthene hydrocarbons in A bitumoid is 1 or 2 order as high as that in C bitumoid. In this case naphthenes predominate in the composition of methane-naphthene compounds of A bitumoid. They also exist in C bitumoid, but in considerably smaller number.

УДК 574.64:574.652

Л. А. ШАДРИНА

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ АКТИВНОГО ХЛОРА НА ФОРМИРОВАНИЕ СООБЩЕСТВА МОРСКОГО ОБРАСТАНИЯ

При возрастании темпов и объемов строительства морских гидротехнических сооружений и плавсредств проблема защиты от обрастания приобретает все большую остроту, так как ущерб, наносимый народному хозяйству страны обрастанием, составляет миллиарды рублей в год [2].

В последнее время среди способов защиты от обрастания особое место занимает электролизное хлорирование морской воды. Высокая токсичность соединений активного хлора (хлорноватистая кислота, гипохлорит ион) и сравнительная простота их получения ставят активный хлор в ряд наиболее перспективных биоцидов, обеспечивающих высокую степень защиты от морского обрастания, особенно в случаях, когда использование противообрастаемых покрытий исключено [3].

Имеются сведения об успешном применении хлора в качестве биоцида для защиты от обрастания внутренних поверхностей циркуляционных систем, где возможно поддерживать стабильную концентрацию токсина, и о попытках использования метода для защиты значительных