

ПРОВ 98

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
МОРСКОЙ ГИДРОФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ПРОВ 2010

**ДИАГНОЗ СОСТОЯНИЯ СРЕДЫ
ПРИБРЕЖНЫХ И ШЕЛЬФОВЫХ ЗОН
ЧЕРНОГО МОРЯ**

Сборник научных трудов

Институт биологии
южных морей ТН УССР
БИБЛИОТЕКА
№ 38354

Севастополь
1996

Л.А.Георга-Копулос, Л.Н.Кирюхина

НАФТЕНОВАЯ КОМПОНЕНТА В ДОННЫХ ОСАДКАХ БЕНТАЛИ СЕВАСТОПОЛЬСКИХ БУХТ

Охарактеризована с помощью ИК-метода нафтенная фракция из донных осадков бентали, условных чистых и загрязненных нефтяными углеводородами. Нафтенная компонента загрязненных донных осадков имеет насыщенную, карбонизированную, восстановленную молекулу, слабо поддающуюся деструкции, в том числе биологической. Это введет к концентрации в донных осадках аллохтонного органического вещества.

Донные осадки Севастопольских бухт изучаются нами около двух десятков лет в плане биогеохимического мониторинга. Бухты г.Севастополя издавна служат морскими портами и гаванями. Они представляют собой глубоко врезуемые в сушу акватории, водообмен в которых довольно слабый.

Поступающие из водной толщи углеводороды накапливаются на дне и особенно заметны в пелитовых и алевропелитовых илах, способных аккумулировать попадающий на дно органический материал. Крупнозернистые донные осадки, такие как ракушники, пески и алевроиты, накапливают загрязнения в меньшей степени. Однако заиление может привести к стабильной загрязненности их и бентали в целом.

Исследования, проводимые в бухтах, включают бентосную съемку и определение ряда физико-химических параметров (pH , Eh , C_{org} , $N_{общ}$, углеводороды, липиды, белок, углеводы, гуминовые кислоты, хлороформный битумоид), характеризующих состояние донных осадков. Наряду с этим проводилось детальное изучение битумоидов [1].

Битумоид "а" (первичный битумоид) представляет собой лабильную часть органического вещества донного осадка, подверженную воздействию преобразовательных процессов, в том числе процессу накопления нефтепродуктов. Было выявлено, что в загрязненных нефтепродуктами донных осадках битумоидов содержится на 1-3 порядка больше, чем в типичном морском осадке; в органическом веществе на их долю приходится до 50%.

В составе таких битумоидов в десятки раз возрастает количество метано-нафтенных углеводородов, что по отношению к C_{org} составляет от 40 до 90 %.

Исследование нафтенной компоненты битумоидов донных осадков послужит новым вкладом в деле распознавания углеводородного загрязнения морской среды.

Нефтяные углеводороды в морской среде могут утилизироваться до полного исчезновения. Однако наряду с деструкцией углеводородов n-алканового ряда в донных осадках наблюдается накопление высокомолекулярных углеводородов, в том числе нафтенных [2-4].

С целью изучить природу нафтенной компоненты донных осадков береговой зоны шельфа, постоянно или периодически подвергающихся загрязнению нефтепродуктами, была выполнена настоящая работа.

Для сравнения параллельно с нафтенами донных осадков анализировали нафтен сырой нефти.

Материалы и методы. Хлороформный битумоид ($A_{хл}$), который служит показателем степени загрязнения донных осадков аллохтонными углеводоро-

дами, извлекали из ракушников с примесью ила ($A_{\text{хл}}$ равен $1,93 \pm 0,64$ г/100 г сухого осадка), характеризующихся обедненным биоценозом с преобладанием организмов-фильтраторов; и из песков ($A_{\text{хл}}$ равен $0,14 \pm 0,04$ г/100 г сухого осадка) с многочисленным и разнообразным макрозообентосом. Содержание нафтен в этих донных осадках различается на порядок (0,77 и 0,06 г/100 г сухого осадка соответственно).

Разделение хлороформных битумоидов и сырой нефти на фракции с выделением суммы алканов проводили с помощью адсорбционной хроматографии на активном силикагеле марки АСК. Удаление нормальных алканов осуществлено методом комплексообразования с карбамидом. Анализировалась оставшаяся фракция разветвленных и циклических алканов, которую для краткости называли нафтенами. В нефтехимии нафтенами называют полиметиленовые углеводороды с пятью или шестью углеродными атомами в цикле. Элементарный состав нафтен определен на CHN-анализаторе. Инфракрасные спектры нафтен и их подфракций получены на Specord-75 в диапазоне длин волн $4000-600 \text{ см}^{-1}$ [1].

Результаты и их обсуждение. Сопоставлению были подвергнуты инфракрасные характеристики нафтенных фракций битумоидов донных осадков условно чистого и загрязненного нефтепродуктами районов, а также нафтенная фракция сырой нефти (табл.1).

Т а б л и ц а 1

Значение оптических плотностей нафтенной компоненты

Длина волны, см^{-1}	Источник нафтен		
	песок	ракушняк	сырая нефть
3350	0,11	0,03	0,13
2965	1,25	1,07	3,30
2925	1,25	1,07	4,30
2865	1,25	1,07	2,70
$\sum \text{CH}$	3,75	3,21	10,30
1745	0,26	нет	нет
1720	0,15	нет	нет
1660	0,17	нет	нет
1600	0,06	0,04	0,17
1550	0,09	0,05	0,17
1380	0,66	0,56	0,52
1350	0,25	нет	нет
1250	0,21	0,10	0,13
1170	0,26	0,09	нет
1030	0,09	0,09	0,09
970	0,15	0,09	0,09
850	нет	0,06	следы
800	0,09	0,07	следы
750	0,09	нет	нет
720	0,19	0,13	0,13

Нафтенная фракция из песков условно чистого района имеет ИК-спектр, характеризующийся высокой степенью обогащенности молекул метиленовыми (CH_2), метильными (CH_3) и в незначительной степени карбонильными структурными группами ($\text{C}=\text{O}$). Обнаружены связи $\text{C}=\text{C}$ ароматических групп разных типов замещения атомов водорода (полосы поглощения (п.п.) 1600, 1030, 970, 850, 800 cm^{-1}). Выделяются структурные группировки, принадлежащие алифатическим (п.п. 1745 и 1170 cm^{-1}) и ароматическим эфирам типа фталатов (п.п. 1720, 1350, 1250, 750 cm^{-1}). Фиксируется присутствие хиноидных структур с отчетливым максимумом при п.п. 1660 cm^{-1} .

Нафтенная фракция из ракушечников загрязненного нефтепродуктами района характеризуется исчезновением в ней кислородсодержащих структур (п.п. 1745, 1720, 1350 cm^{-1}), структур хиноидного типа (п.п. 1660 cm^{-1}), уменьшением доли ароматики разных типов замещения вплоть до исчезновения п.п. 750 cm^{-1} . Уменьшается также содержание групп CH_2 и CH_3 .

Нафтенная фракция из сырой нефти отличается от таковой из донных осадков обогащенностью насыщенными структурами (группы CH_2 , CH_3), почти в три раза превышающими содержание их в донных осадках. Очевидно преобладание и ароматических структур с п.п. 1600 cm^{-1} , скорее всего гетероциклического характера.

При сопоставлении спектральных коэффициентов, указывающих на алифатичность (C_3 , C_4), ароматичность (C_1 , C_2), восстановленность и окисленность исследованных нафтовых компонент обнаружена следующая особенность. Нафты нефти ароматичны больше, чем нафты донных осадков: C_1 , отвечающий за наличие ароматических структур, равен 1,31 против 0,31–0,32 (табл. 2). Наиболее алифатичным характером отличается нафтовая фракция из песков (C_3 равен 0,76 против 0,23–0,25). Коэффициент C_4 в нафтах донных осадков равен 11–14 против 3,06 в нафтах нефти. Ароматичность в нафтах донных осадков обуславливается замещенной ароматикой ($\text{C}_2 = 0,47$ –0,54). Специфика нафтов из донных осадков проявляется в наличии высокой доли группы CH_3 , присутствующей в моноалкилзамещенных разветвленных алкановых цепях.

Т а б л и ц а 2

Спектральные коэффициенты нафтов (D/D , cm^{-1})

Источник нафтов	C_1 1600/720	C_2 800/720	C_3 720/1380	C_4 1380/1600	K_1 CH/OH	K_2
Пески	0,32	0,47	0,76	11,00	11,36	0,32
Ракушечники	0,31	0,54	0,23	14,00	35,67	1,01
Нефть	1,31	—	0,25	3,06	33,08	4,08

Влияние на донные осадки нефтепродуктов выражается в резком росте коэффициента K_1 , который в нафтах как сырой нефти, так и загрязненного ракушечника в три раза выше, чем в нафтах песков. Коэффициент K_2 рассчитывается по формуле $(\text{D}_{2925} - \text{D}_{1650} \cdot 1,3)$, предложенной для определения присутствия нефтепродуктов в составе органического вещества морских осадков

[5]. П.п. 1650 см^{-1} , по мнению авторов, ответственна за нативный биологический материал. Отсутствие этой полосы поглощения в нефтях нефти и загрязненных ракушников побудило использовать при расчете коэффициента K_2 п.п. 1550 см^{-1} , которая считается также показателем структур биологического происхождения [6]. Коэффициент K_2 в нефтяных нефтях в четыре раза больше, чем в загрязненном ракушнике, и в десять раз, чем в нефтях песка.

Было проведено сопоставление полученных данных ИК-спектроскопии с результатами химико-битуминологического анализа того же материала. Битумоиды донных осадков отличаются от нефти меньшим количеством алкановых и ароматических компонентов (до $58,8 \pm 0,4\%$ и $70,6\%$ соответственно). Смолисто-асфальтеновых соединений в битумоидах донных осадков больше, чем в нефти ($41,2 \pm 0,4$ и $29,4\%$ соответственно). Доля нафтеносов составила $25,2\%$ в сырой нефти и $43,2 \pm 3,2\%$ в донных осадках.

Данные ИК-спектроскопии согласуются также с результатами анализа элементарного состава нафтеносовых фракций. Содержание углерода и водорода меньше в нефтях донных осадков, а гетероатомов, особенно азота, в них больше, чем в нефтях нефти (табл.3). Восстановленность и насыщенность последних выше, чем нафтеносов донных осадков, особенно песков (Н/С равно 1,75; 1,61 и 1,35 соответственно).

Таблица 3

Элементарный состав нафтеносов

Исходное вещество	С	Н	Н	О+С	Н/С (атомн.)
Нефть	76,32	11,1	1,0	11,6	1,75
Ракушники	69,5	9,3	0,8	20,3	1,61
Пески	57,7	6,5	8,9	26,9	1,35

Разделение нафтеносовых фракций загрязненных ракушников и нефти на семь указанных подфракций с последующим анализом каждой в ИК области показало значительное сходство в ИК-спектрах изученных подфракций. Отличие было лишь в присутствии структур с п.п. 1550 см^{-1} , принадлежащих биологическому материалу, которые были обнаружены в подфракциях ракушников и которые отсутствовали в подфракциях нафтеносов нефти. В ракушниковых подфракциях нафтеносов сохранялось преобладание групп CH_3 над группой CH_2 , причем п.п. 1380 см^{-1} (группа CH_3) была интенсивнее в битумоидных подфракциях, а не в нефтяных, что является показателем высокой степени конденсированности нафтеносовой молекулы из битумоидов донного осадка [1].

Таким образом, нафтеносы морских осадков бентали характеризуются алифатичностью, гетероатомностью, наличием структур, принадлежащих биологическому материалу (табл.4). Нефтяные нафтеносы обладают большей, чем нафтеносы донных осадков, ароматичностью, восстановленностью, насыщенностью молекулы. По своей природе они, как известно [7], устойчивы к биоразложению. Нафтеносовая компонента донных осадков, подверженных загрязне-

Характеристика нафтен

Отношение оптических плотностей ($D/D \text{ см}^{-1}$)	Сырая нефть	Ракушняк	Песок
2925/1550 (CH_2/NH)	25,3	21,4	13,9
1745/2925 (COOH/CH_2)	—	—	0,2
1720/1380 (CO/CH_3)	—	—	0,2
$\sum \text{CH}/\text{CH}_3$	19,8	5,8	5,7
$\sum \text{CH}/\text{CH}_2$	2,4	1,6	3,0
$\sum \text{CH}/\text{CH}_2 \geq 4$	80,0	24,0	19,0

нию нефтепродуктами, становится похожей на нефтяную своей восстановленностью, карбонизированностью, насыщенностью и, как следствие, менее способной разрушаться. Такие нафтен, концентрируясь, увеличивают количество аллохтонных битумоидов в донном осадке, а также органического вещества в целом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кирюхина Л.Н., Георга-Копулос Л.А. Анализ битумоидов донных осадков методом ИК-спектроскопии // Геологический журнал. — 1989. — №6. — С.73-77.
2. Георга-Копулос Л.А., Алемов С.В. Участие нереисов в преобразовании нефтяных смол в морских донных осадках // Гидробиологический журнал. — 1990. — №1. — С.60-64.
3. Кирюхина Л.Н., Лебедь А.А. Преобразование углеводородов морских донных осадков в эксперименте с анаэробными микроорганизмами // Депон.рукопись N7138. — М: ВИНТИ, 1985. — 25 с.
4. Кирюхина Л.Н., Миловидова Н.Ю. Влияние биоценоза *Chamelea gallina* на состав органического вещества донного осадка // Экология моря. — 1989. — 32. — С.41-44.
5. Mark H.B., Jr, Ta-Ching Yu, Mattson I.S., Kolpack R.L. Infrared estimation of oil content in sediments in presence of biological matter // Environ. Science. — 1972. — 6, N9. — P.833-834.
6. Ischiwotari R. Infra-red absorption band of 1540 cm^{-1} humic acid from a recent lake sediment // Geochem. J. — 1967. — 1. — P.61-70.
7. Connan J. Biodegradation of crude oils in reservoirs // Adv.Petrol.Geochem. — 1984. — 1. — P.299-335.

Институт биологии южных морей НАН Украины,
г.Севастополь