

УДК 550.4

Э.С. Вагнер, Д.В. Гричук, Р.В. Негинская

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДАННЫХ ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА ДЛЯ ЗАДАЧ МНОГОЦЕЛЕВОГО ГЕОХИМИЧЕСКОГО КАРТИРОВАНИЯ НА ПРИМЕРЕ АКВАТОРИИ СЕВЕРНОГО КАСПИЯ

В работе приведены методика и результаты исследования близповерхностного геохимического поля в границах российского сектора Северного Каспия. Сделаны выводы об уровне современного (2001–2002) загрязнения донных осадков тяжелыми металлами и о природе аномалий — выходов углеводородных газов.

Ключевые слова: донные осадки, Каспийское море, загрязнение.

Some techniques and results of investigation of subseafloor geochemical field in the Russian part of Northern Caspian Sea are presented. Conclusions on the level of heavy metal pollution and on the nature of hydrocarbon gases anomalies are made.

Key words: marine sediments, Caspian Sea, pollution.

Введение. Объект изучения — неоднородное геохимическое поле в границах лицензионного участка КНК в Северном Каспии (рисунок), возникающее в результате химического взаимодействия геологической среды, природных и техногенных процессов и морской биоты. Район исследования в тектоническом отношении охватывает Ракушечно-Широтный и Полдневный валы, ограниченные крупными глубинными разломными зонами северо-западного простирания, которые проявляют современную тектоническую активность, о чем свидетельствуют современные сейсмопроявления (данные Института океанологии РАН, 2005 г.). При наличии тектонически ослабленных зон в периоды геодинамической нестабильности земной коры создаются условия для вертикальной миграции флюидов по трещинным каналам, в первую очередь газообразных. По результатам изучения состояния и особенностей динамики близповерхностного геохимического слоя возможно решение обратной задачи — выявление геодинамически нестабильных участков по геохимическим аномалиям (аномальные выходы углеводородных и неуглеводородных газов).

Многоцелевое геохимическое картирование (МГХК) позволяет в едином технологическом процессе путем системного изучения сопряженных компонентов геологической среды решить комплекс задач, в числе которых — геохимическое изучение геологических образований, прогноз и поиски полезных ископаемых, эколого-геохимическая оценка состояния геологической среды. В настоящее время имеется спектр проблем, связанных с ухудшением экосистемы Каспия в условиях нарастающей техногенной нагрузки. Изучаемый участок моря примыкает к устьевой территории Волги, и здесь в наибольшей

степени сказывается воздействие речных вод, выносящих в море значительное количество загрязняющих веществ [Тлеубергенов, 1990].

Главными задачами МГХК в настоящем исследовании были: 1) выявление и оконтуривание при помощи геохимических методов исследования геодинамически нестабильных локальных участков, характеризующихся аномальным развитием флюидодинамических процессов, местоположение и площадные размеры которых важны при решении многих вопросов, возникающих на разных этапах нефтегазопроисводческой деятельности [Антоненко и др., 1974]; 2) оценка экологического состояния акватории, возможно загрязненной токсичными химическими элементами и соединениями при совокупном воздействии техногенных и природных процессов.

Методика. Концепция и методика МГХК разработаны для геохимических работ на суше [Требования..., 1999]. Для акваторий, несмотря на большой отечественный опыт применения методов морской геохимии и литологии, концепция МГХК до сих пор не применялась. Отсутствует и соответствующая нормативная документация. Улучшение методологии поисков не может быть реализовано без методов количественной оценки изменчивости свойств объектов геохимического картирования.

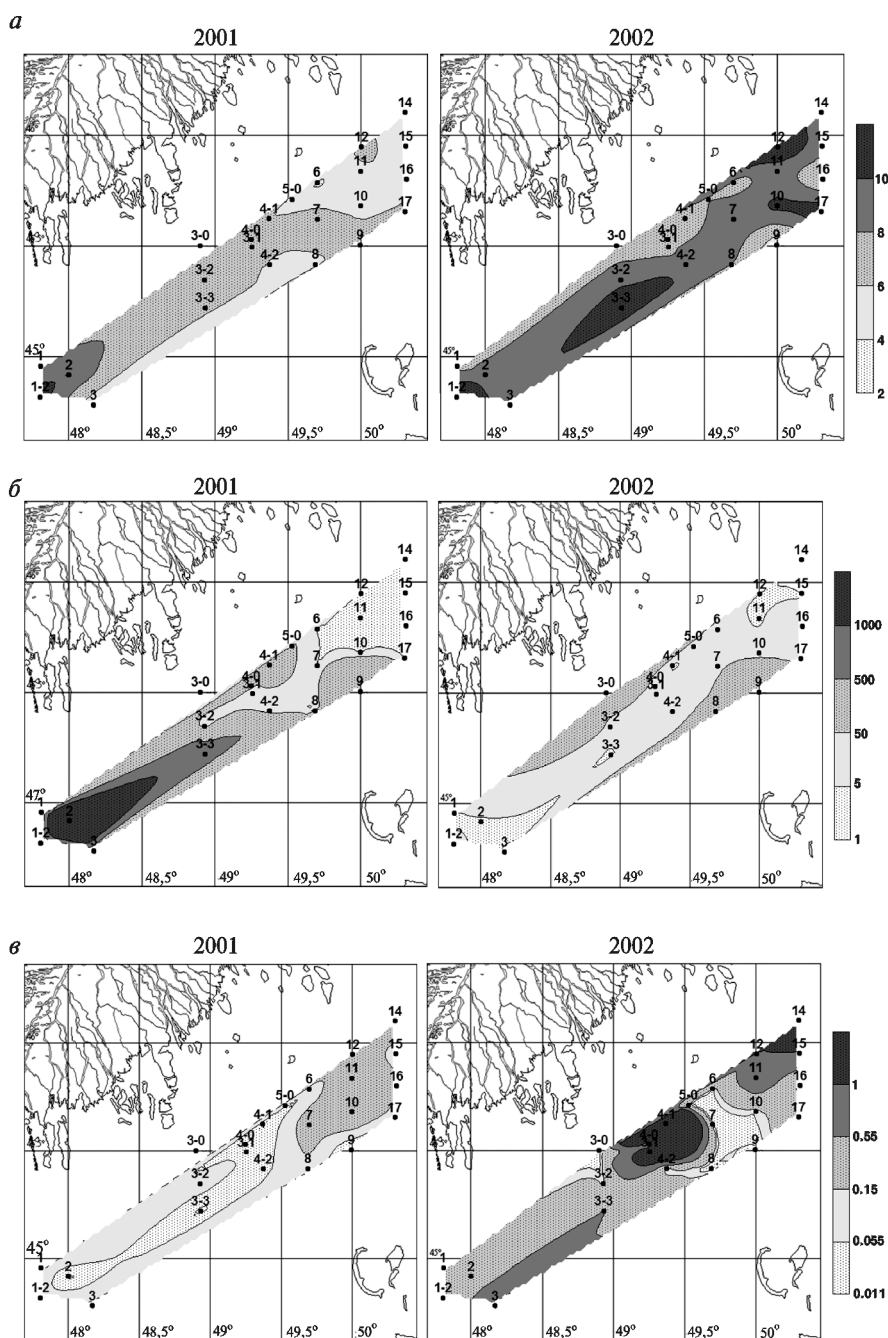
В донных отложениях определяли содержание Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, которые в силу химической природы способны накапливаться в донных осадках, а некоторые из них, кроме того, являются токсичными. Геохимическая нестабильность изучалась по результатам исследования растворенных газов.

Отбор донных осадков (ДО) был выполнен сотрудниками ГП «НИПИОкеангеофизика» (г. Геленд-

жик) в 2001 и 2002 гг. Сеть опробования равномерно охватывала изучаемый участок моря (рисунок). Пробы ДО отбирались дночерпателем Петтерсона с площадью захвата до 0,035 м². На каждой станции отобрано по 5 проб. Осадок из одного дночерпателя использовался для комплексного геохимического анализа, осадок из четырех — для промывки и отбора бентоса.

Содержание Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd определяли атомно-абсорбционным методом. Пробы распыляли в воздушно-ацетиленовое пламя анализатора С-115. Для построения калибровочных кривых использовали стандартные растворы солей, аттесто-

ванные ассоциацией «Экоаналитика» (Москва). Воспроизводимость результатов оценивалась по анализу контрольных проб ($n = 8$). Относительная случайная ошибка составила (в % от измеряемых величин): Mn 6, Ni 13, Cu 31, Zn 21, Pb 4, Cd 1. Правильность результатов оценивалась по анализу стандартных образцов состава ДО СДО-2, СДО-3, СДО-8, СДО-9, аттестованных в НИИ ПФ (Иркутск). Пределы обнаружения составили: для Fe 0,01%, для микроэлементов (в мг/кг): Mn, Co, Ni 10; Cu, Zn 2; Pb 0,5; Cd 0,1. Определение Hg проводили методом холодного пара на атомно-абсорбционном анализаторе «Юлия» после



Пространственное распределение содержания компонентов в донных отложениях лицензионного участка КНК за 2001–2002 гг.: а — распределение содержания Cu (мг/кг); б — распределение содержания метана (см³/кг); в — распределение отношения суммы тяжелых гомологов к метану

разложения навески воздушно-сухой пробы азотной кислотой при повышенном давлении.

Для изучения газов пробы осадка отбирали в металлический герметический контейнер емкостью 500 мл. Газовую фазу извлекали методом фазового равновесия [Kruglyakova et al., 2004]. Анализ углеводородных газов (УВГ) выполнялся на хроматографах М-3700 и «Цвет-800» с детектором ионизации пламени. Разделение УВГ проводилось на колонке, заполненной алюмогелем марки АГ-67. Анализ УВГ (C_1 – C_4) проводили в изотермическом режиме, температура камеры термостата колонок 35 °С, детектора и испарителя 110 °С, газ-носитель — гелий, скорость газа-носителя 30 мл/мин, расход водорода 30 мл/мин, расход воздуха 300 мл/мин. Анализ парообразующих УВ (C_5 – C_6) проводился в режиме программирования температуры: начальная температура 35 °С, конечная температура 130 °С, скорость нагревания 30 °С/мин. Время анализа УВ от C_1 до C_6 составляло 13 мин. Для идентификации и расчета концентрации газов использовалась аттестованная многокомпонентная газовая смесь, содержащая метан, непредельные углеводороды и гомологи метана до *n*-гексана.

Результаты исследований. Распределение концентраций в ДО тяжелых металлов показано на рисунке, *а*. Концентрации в ДО Ni, Cu, Pb и Cr на большинстве станций значительно превышают ПДК для почв. Для морских осадков приведенные значения являются обычными и не связаны с антропогенным загрязнением. Углеводородные газы в осадках представлены метаном и его гомологами (этан, пропан, *i*-бутан, *n*-бутан, пентан и гексан), а также непредельными УВГ (этилен, пропилен). Пространственное распределение содержания УВГ в донных осадках изучаемой акватории приведено на рисунке, *б*.

Результаты геохимических съемок 2001 и 2002 гг. несколько различаются по содержанию тяжелых металлов. Для проверки значимости этих различий проведено сравнение содержания по 19 точкам, повторенным в съемках. Для проверки использовался критерий Стьюдента. Из полученных данных следует, что при 95%-м уровне вероятности для Pb, Mn, As, Cr между результатами съемок 2001–2002 гг. отсутствуют систематические различия. Средние геометрические величины содержания этих элементов в осадках изученного района (Pb 11,6; Mn 173; As 2,46; Cr 26 мг/кг) в дальнейших исследованиях можно использовать в качестве оценки фона. Для Cu, Zn и Ni различия между съемками статистически значимы, что может быть интерпретировано либо как следствие локальной неоднородности осадков на участках пробоотбора, либо как сезонная изменчивость состава осадков из-за неравномерного поступления наносов из дельты Волги.

Проведенная статистическая обработка данных (корреляционный и факторный анализ) показала, что в данных съемок 2001 и 2002 г. вся изменчивость распределена на 4 фактора. По величинам факторных нагрузок фактор 1, объединяющий Fe–Mn–Zn–(Cr),

можно интерпретировать как результат образования пленок гидроксидов Fe и Mn на частицах осадка. Фактор 3 включает только Ba, что можно объяснить присутствием зерен $BaSO_4$ в анализируемом веществе. Фактор 4, по данным обеих съемок, включает $C_{орг}$, а в данных съемки 2001 г. — еще и Hg. Результаты факторного анализа показывают, что тяжелые металлы практически не связаны с органическим веществом. Наиболее интересен фактор 2 с геохимической специализацией Pb–As–(Cd). Эта ассоциация геохимически разнородных элементов позволяет предположить, что в данном случае мы столкнулись с проявлением техногенного загрязнения.

Полученные значения содержания тяжелых металлов в донных осадках не выходят за пределы колебаний естественного геохимического поля для морских акваторий [Гурский, 2003], что указывает на отсутствие явного антропогенного вклада на изученном участке.

Природа аномалий углеводородных газов. Данные съемки по УВГ выявили локализованные участки с высоким содержанием метана. Природа этих аномалий может быть как диагенетической — за счет образования УВГ в толще осадков, — так и наложенной — за счет миграции глубинных газов. Определить характер аномалий возможно исходя из того, что диагенетический газ беден тяжелыми гомологами метана. Поэтому по данным съемок были рассчитаны величины отношения $\Sigma TU/CH_4 \cdot 1000$. Распределение этого показателя показано на рисунке, *в*. Максимальные значения он принимает в средней и восточной частях полигона, однако форма полученных аномалий для разных сроков съемки сильно меняется. Можно предположить, что фактор, нарушающий устойчивость этого показателя, — нестабильность концентрации метана при низком его содержании (на уровне *n* мкл/см³). Это должно быть заметнее в данных съемки в апреле 2002 г. после зимнего периода, когда генерация газов была замедленной. В 2001 г. сезонный фактор менее заметен.

Поэтому более надежным способом представляется использование показателя $\Sigma TU/CH_4$ только для тех точек, где содержание всех газов велико. Если таким способом проанализировать соотношение газов в опробованных осадках, то часть точек, отвечающих указанному критерию (№ 2, 9, 3-3, 4-1), характеризуется низкими значениями этого показателя, что соответствует диагенетической природе газов. Точки № 5-0, 3-2, 4-0, 4-2, 10, 16, 17 в северо-восточной и центральной частях участка (рисунок, *в*) с повышенным содержанием метана характеризуются одновременно повышенной величиной $\Sigma TU/CH_4$, что указывает на миграционную природу газов [Зорькин и др., 1978].

Выводы. 1. На изученной части акватории Северного Каспия в настоящее время не фиксируется выраженное загрязнение донных осадков тяжелыми металлами.

2. Определены значения геохимического фона в осадках участка российского сектора Северного Каспия (в мг/кг): Pb 11,6; Mn 173; As 2,46; Cr 26. Для других элементов требуются дополнительные исследования, направленные на определение уровня сезонной изменчивости.

3. Данные газогеохимической съемки по поверхностному слою обнаруживают сезонную изменчивость

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Антоненко В.С., Ванюшин В.А., Зорькин Л.М., Петухов А.В. О комплексном использовании поисковых критериев для решения задач нефтегазопроисковой геохимии // Изв. вузов. Геология и разведка. 1974. № 10. С. 50–56.

Гурский Ю.Н. Геохимия литогидросферы внутренних морей. Т. 1. Методы изучения и процессы формирования химического состава иловых вод в отложениях Черного, Азовского, Каспийского, Белого, Балтийского морей. М.: ГЕОС, 2003.

Зорькин Л.М., Карус Е.В., Кондратов Л.С. и др. Закономерности формирования и распределения геофизиче-

концентрации метана и его гомологов. При этом в глинистых осадках положение аномалий и спектр газов относительно устойчивы, в песчаных — изменчивы.

4. Большинство выявленных в донных осадках аномалий метана по величине отношения $\Sigma\text{TU}/\text{CH}_4$ имеет диагенетическую природу. Обнаружены также локальные участки выхода углеводородных газов глубинного происхождения.

ских и геохимических полей // Сов. геология. 1978. № 11. С. 96–104.

Тлеубергенов С.Т. Экологические проблемы Прикаспийского региона: Аналит. обзор. Алма-Ата, 1990.

Требования к производству и результатам многоцелевого геохимического картирования масштаба 1:1 000 000 / А.А. Головин, А.И. Ачкасов, К.Л. Волочкович и др. М.: Изд-во ИМГРЭ, 1999.

Kruglyakova R., Byakov Y., Kruglyakova M. et al. Natural oil and gas seeps Black Sea fluor // Geo-Marine Lett. 2004. Vol. 24, N 3. P. 150–162.

Э.С. Вагнер — геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, кафедра геохимии, дипломник, *e-mail*: ekasyanova@mail.ru;

Д.В. Гричук — геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, кафедра геохимии, профессор, докт. геол.-минер. н., *e-mail*: grichuk@geol.msu.ru;

Р.В. Негинская — ООО «ЛУКОЙЛ-ВолгоградНИПИморнефть», вед. спец., канд. хим. н.

Поступила в редакцию
18.07.2008