

3.3 Геохимические условия

В функционировании экосистемы мелководного Северного Каспия донные отложения играют очень важную роль, обусловленную мощным потоком энергии, проходящим через детритную пищевую цепь, и высокой скоростью обмена веществ между придонным слоем воды и поверхностным слоем осадков. Как экотоп бентоса, составляющего основную кормовую базу для рыб, временно или постоянно обитающих в Северном Каспии, донные отложения имеют большое значение для формирования рыбных запасов. Наконец, донные осадки активно участвуют в формировании качества морских вод, являясь местом захоронения или временного хранения загрязняющих веществ, поступающих на дно, где они также могут подвергаться трансформации.

Гранулометрическому, минералогическому, химическому составу донных осадков Северного Каспия посвящено большое количество работ (Кленова, Ястребова, 1956; Горшкова, 1959; Катунин, Хрипунов, 1971; Лебедев и др., 1973; Хрусталева, 1978; Каспийское море, 1989), из которых известно, что на геохимическое состояние донных осадков Северного Каспия большое влияние оказывают рельеф дна, климат, растворенный и взвешенный речной сток, уровень моря, гидрохимические и гидробиологические условия. Несмотря на тесную зависимость от внешних условий, подверженных резким колебаниям, донные отложения представляют собой гораздо более консервативный компонент экосистемы Северного Каспия, чем морские воды, в связи с чем изменения их состава отражают в основном долговременные тенденции в изменении состояния окружающей среды Каспийского моря. «Консервативность» донных осадков обусловлена большим количеством энергии, необходимой для изменения геохимических условий и накапливаемой в течение длительного времени.

Нефтегазодобывающая деятельность на морском шельфе, при ее широкомасштабном характере, выражающемся в скоплении буровых платформ, строительстве эстакад, прокладке по дну нефте- и газопроводов, может оказывать существенное воздействие на донные отложения (Научно-методические подходы, 1997; Патин, 1997). Однако, бурение одной разведочной скважины либо не оказывает воздействие на состав донных отложений, либо оно носит локальный характер, касаясь лишь участка дна, расположенного непосредственно под буровой платформой. В связи с этим, анализируя далее изменения отдельных геохимических параметров морской среды на структуре «Хвалынская», мы, как правило, не связываем их с проведением буровых работ, приводя в заключение лишь интегральную оценку воздействия последних на состояние донных отложений. Сказанное не относится к их химическому загрязнению, которое рассматривается в следующем разделе главы.

Геохимические исследования на структуре «Хвалынская» проводились в период с марта 1997 по апрель 2000 года. Всего было выполнено 6 съемок, из них первые три - до начала буровых работ, а остальные - в период их проведения (НТО «Выполнение работ по программе экологических исследований», Раздел «Геохимические исследования», 1997-2000). Официальное признание результатов геохимических исследований обеспечивалось их соответствием требованиям нормативных документов, регламентирующих производство измерений при поведении мониторинга окружающей среды. Ниже рассматривается изменчивость гранулометрического и химического состава донных осадков (в том числе углеводородных газов) на структуре «Хва-

льнская», данные об их минералогическом составе не рассматриваются, как не относящиеся непосредственно к задаче данной работы.

В формировании донных отложений Северного Каспия преобладают процессы биогенной аккумуляции, терригенного сноса и хемогенного осаждения. Биогенные осадки преимущественно входят в состав фракций >0,25 мм, терригенная составляющая в основном представлена алевропелитами <0,25 мм, хемогенные оолиты, размеры которых колеблются от 0,65 до 0,20 мм присутствуют в подчиненных количествах и не образуют самостоятельных разностей. Биогенные образования представлены ракушей и песками, терригенные - кварцем, полевыми шпатами, обломками пород и т.п. (фракция 0,25-0,05 мм), гидрослюдой, хлоритом, каолинитом, монтмориллонитом и т.п. (фракция < 0,05 мм). Терригенные осадки тяготеют к устьям рек (Волги, Терека и Урала), а биогенные (особенно, ракушка) - к глубоководным районам Северного Каспия.

На структуре «Хвалынская» донные отложения в основном имеют биогенное происхождение, при этом фракция >1 мм явно преобладает над другими фракциями (Таблица 3.3.1). В основном она представлена целыми раковинами пластинчатожаберных и брюхоногих моллюсков и их обломками. Пески представлены крупно-, средне и мелкозернистыми разностями. По составу это преимущественно детритовые образования с незначительной примесью терригенных материалов. Пески обычно присутствуют в качестве заполнителя и не образуют обособленных полей. Значительное развитие на структуре получили алевриты, на отдельных участках занимающие доминирующее положение.

Таблица 3.3.1

Гранулометрический состав (%) донных отложений на структуре «Хвалынская» в 1997-2000 гг.

Фракция	Район наблюдений	Период		
		1997-1998	1999-2000	1997-2000
>1 мм (>1,6 мм)	Основной полигон	46,5	58,9	52,7
	Структура в целом	47,7	48,3	48,0
1-0,5 мм (1,6-0,65 мм)	Основной полигон	12,6	10,4	11,5
	Структура в целом	11,4	8,3	9,9
0,5-0,25 мм (0,65-0,2 мм)	Основной полигон	6,2	5,0	5,6
	Структура в целом	6,0	5,3	5,7
0,25-0,05 мм (0,2-0,05 мм)	Основной полигон	31,6	23,0	27,3
	Структура в целом	32,1	34,4	33,3
< 0,05 мм	Основной полигон	3,2	2,8	3,0
	Структура в целом	3,7	3,7	3,7

Примечание: В скобках указаны размеры фракций, выделявшихся в 1997-1998 гг.

В пределах структуры «Хвалынская» отношение биогенных и терригенных осадков зависит от глубины. На основном полигоне, расположенном в приглубом районе, доля терригенных осадков (<0,25 мм) составляет 30%, а на структуре в целом она в среднем равна 39%. Если посмотреть на карты распределения гранулометрических фракций в донных отложениях на структуре «Хвалынская», то первое, что бросается в глаза, это то, что в ее левой половине развиты алевритовые отложения, а правую - занимают поля ракушки, локальные скопления которой (до 80%) находятся неподалеку от места постановки СПБУ (Рис. III.9).

Левая половина структуры более подвержена влиянию волжского стока, но поскольку адвекция распресненных вод носит эпизодический характер, то структура алевритовых полей по данным отдельных съемок может не совпадать с пространствен-

ным распределением солености. Другое дело, пелитовая фракция, также имеющая в основном терригенное происхождение, изолинии, характеризующие ее пространственное распределение, порою тождественно копируют изгибы изогалин (Рис. III.10). При этом распределенным водам соответствовало повышенное содержание фракции <0,05 мм в донных отложениях.

На структуре «Хвалынская» в целом в период наблюдений (1997-2000 гг.) существенных изменений в гранулометрическом составе донных отложений не произошло, разве что на несколько процентов уменьшилась доля песчаных отложений за счет, как мы предполагаем, хемогенной составляющей, о чем свидетельствует снижение содержания карбонатного углерода в осадках (Таблица 3.3.2), для пространственной изменчивости которого характерна своеобразная «пятнистость» (Рис. III.11).

Однако, на основном полигоне в структуре донных отложений произошли заметные изменения. В 1999-2000 гг. доля ракуши в них повысилась на 12%, а доля алевритов, наоборот, понизилась на 8% относительно 1997-1998 гг. По-видимому, главную роль в изменении гранулометрического состава донных отложений на основном полигоне сыграло увеличение массы биогенных осадков, о чем говорит наблюдавшееся здесь повышение содержания карбоната кальция (слагающего раковины моллюсков), которое не отмечалось на структуре в целом. Поступление терригенного материала на основной полигон, если и уменьшилось, то незначительно (напомним, что объем волжского стока в 1999-2000 гг. был существенно выше, чем в 1997-1998 гг.), о чем свидетельствует увеличение содержания в донных отложениях органического углерода, имеющего, как мы предполагаем, в основном аллохтонное происхождение. Факты, обосновывающие это предположение, мы изложим ниже, а здесь считаем необходимым указать, что темпы накопления органического углерода в донных отложениях на основном полигоне и структуре в целом были одинаковыми.

Таблица 3.3.2

Содержание (%) карбоната кальция, углерода карбонатного и органического в донных отложениях на структуре «Хвалынская» в 1997-2000 гг

Показатель	Район наблюдений	Период		
		1997-1998	1999-2000	1997-2000
Карбонат кальция	Основной полигон	51,8	64,9	58,4
	Структура в целом	60,8	59,6	60,2
Углерод карбонатный	Основной полигон	17,3	15,1	16,2
	Структура в целом	20,1	14,1	17,1
Углерод органический	Основной полигон	0,34	0,80	0,57
	Структура в целом	0,34	0,78	0,56

Характеризуя пространственное распределение органического углерода в донных отложениях на структуре «Хвалынская», следует отметить, что увеличение его концентрации, как правило, наблюдается вблизи границы, разделяющей поля терригенных и биогенных осадков (Рис. III.12), которой в водной массе соответствует фронтальная зона, разделяющая распресненные и соленые воды. Условия в этой зоне, по-видимому, благоприятствуют как осаждению аллохтонного ОВ, так и новообразованию органики в процессе фотосинтеза.

Накоплением органических веществ было обусловлено постепенное увеличение кислотности и снижение окислительно-восстановительного потенциала поверхностного слоя донных осадков, зарегистрированное в 1997-2000 гг. на структуре «Хвалынская» по данным ведомственного экологического мониторинга (Таблица 3.3.3). Устойчивые

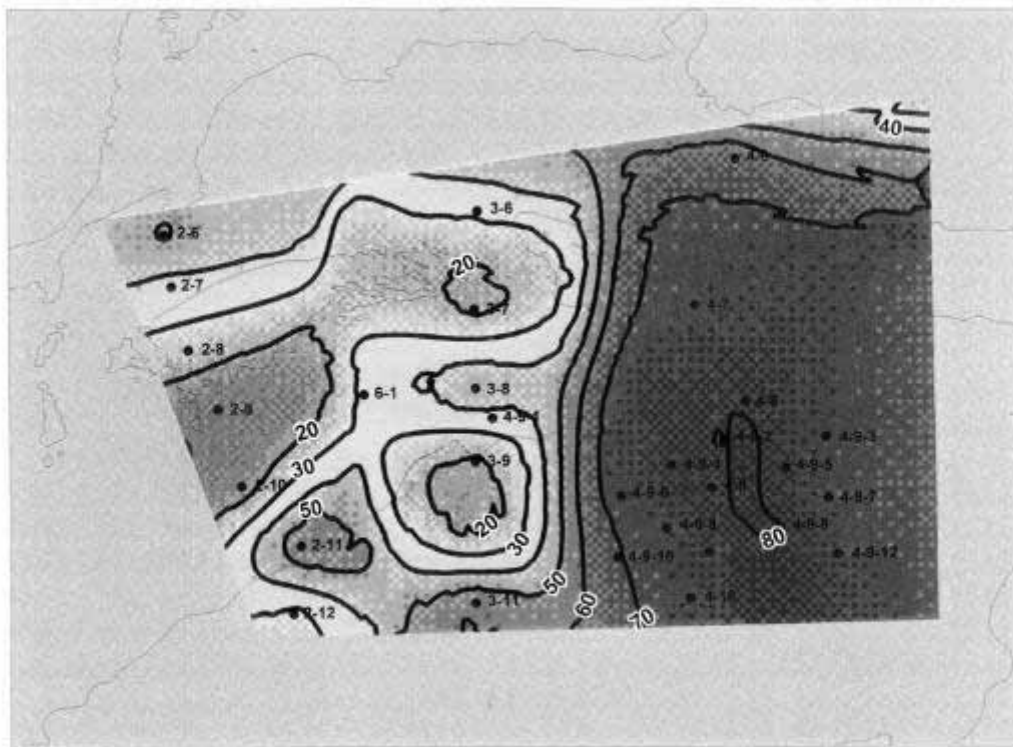


Рис. III.9 Распределение гранулометрической фракции $>1\text{мм}$ (%) в донных отложениях на структуре "Хвалынская" в апреле 2000 года.

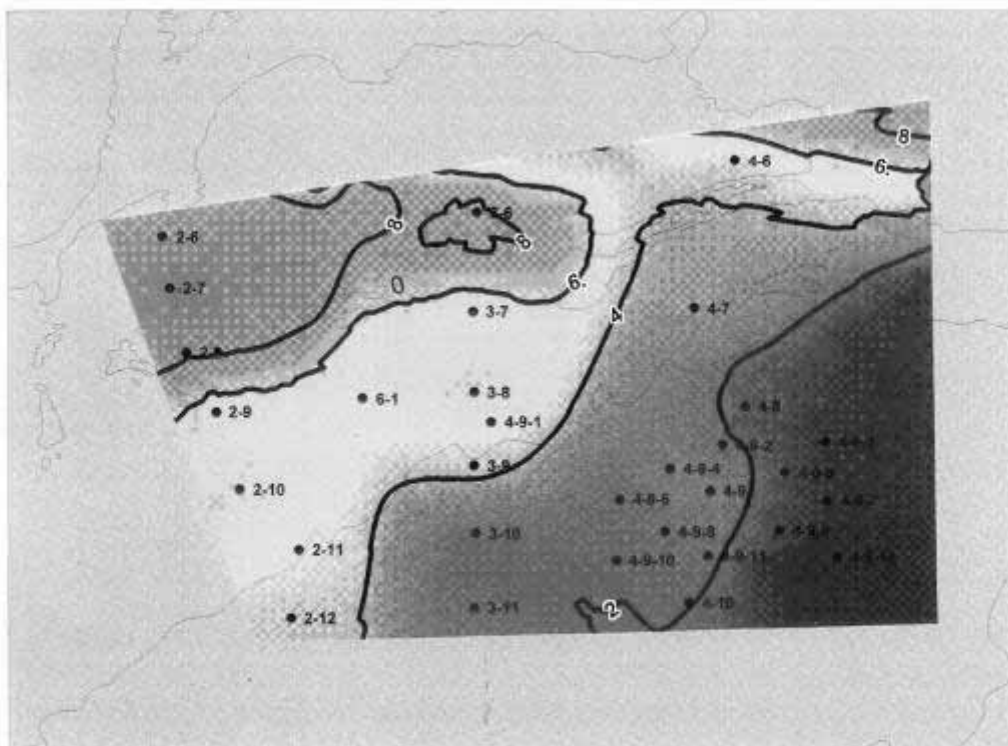


Рис. III.10 Распределение гранулометрической фракции $<0,05\text{ мм}$ (%) в донных отложениях на структуре "Хвалынская" в апреле 2000 года.

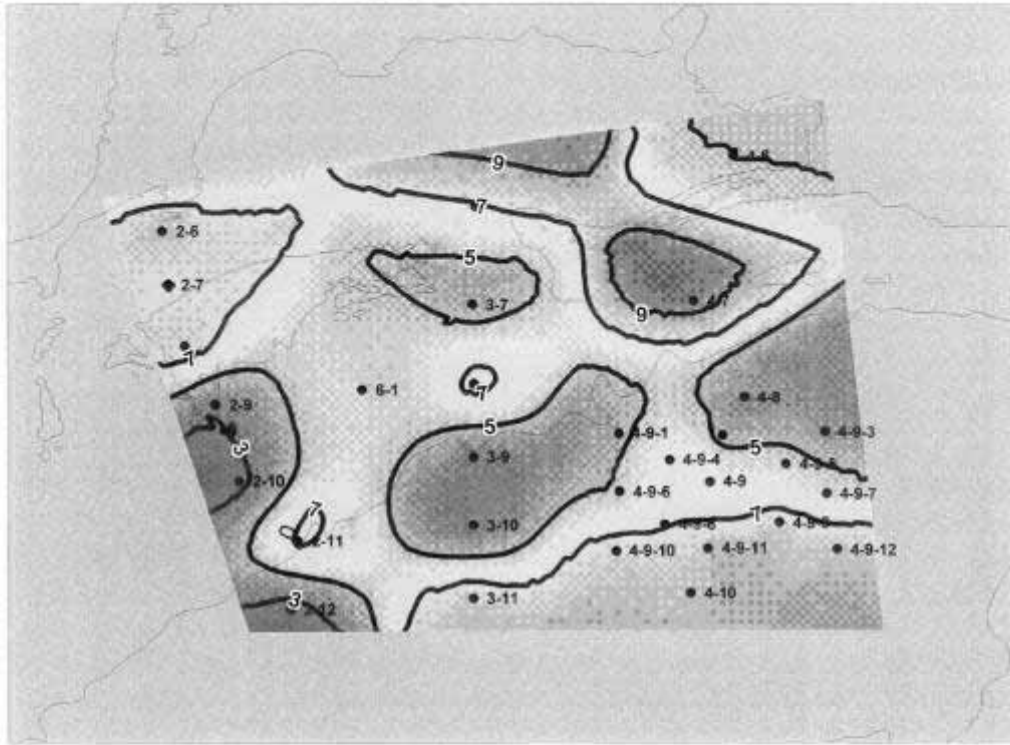


Рис. III.11 Распределение углерода карбонатного (%) в донных отложениях на структуре "Хвалынская" в июле 1999 года.

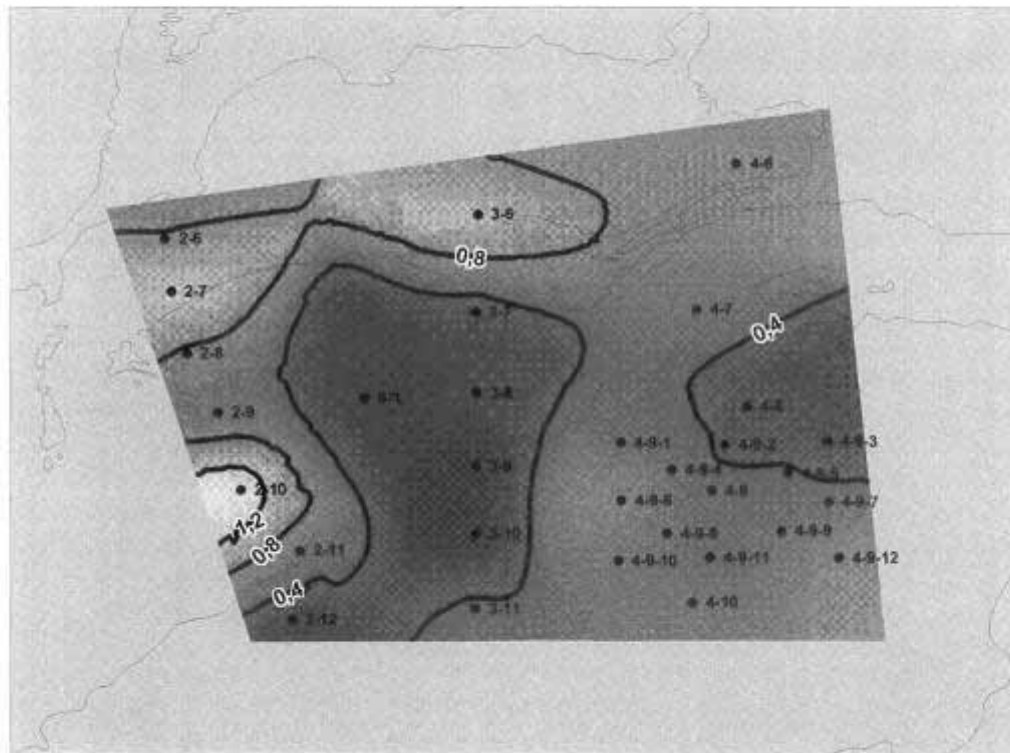


Рис. III.12 Распределение углерода органического (%) в донных отложениях на структуре "Хвалынская" в июле 1999 года.

тенденции снижения рН и Eh в поверхностном слое донных осадков указывают на прогрессирующее истощение запасов кислорода на границе вода - донные отложения, на все более широкое распространении гипоксии в Северном Каспии, о чем свидетельствуют также гидрохимические материалы, полученные при проведении ведомственного экологического мониторинга (см. Раздел 3.2).

Таблица 3.3.3

Водородный показатель (рН) и окислительно-восстановительный потенциал (Eh, мВ) в донных отложениях на структуре «Хвалынская» в 1997-2000 гг.

Район Наблюдений	Месяц, год						Средний 1997-2000 гг.
	март 1997	ноябрь 1997	март 1998	июль 1999	декабрь 1999	апрель 2000	
рН							
Основной полигон	7,98	8,15	8,04	7,76	7,78	7,56	7,88
Структура в целом	8,19	8,19	8,08	7,95	7,74	7,76	7,99
Eh							
Основной полигон	460	405	411	307	326	204	352
Структура в целом	450	408	413	343	338	296	375

Окислительно-восстановительные условия и кислотность донных осадков в существенной степени зависят от глубины. На приглубом основном полигоне среднее за весь период наблюдений значение водородного показателя оказалось на одну десятую, а среднее значение потенциала - на 23 мВ ниже, чем на структуре в целом. На основном полигоне также были зафиксированы более высокие темпы снижения Eh, хотя по динамике водородного показателя структура в целом и полигон не отличались между собой (Рис. 3.3.1).

Накопление органического вещества в осадках отразилось также на содержании биогенных элементов в поровых водах (грунтовых растворах) донных отложений на структуре «Хвалынская». По данным ведомственного экологического мониторинга на структуре «Хвалынская» в 1999-2000 гг. оказалась выше, чем в 1997-1998 гг., концентрация нитритного, нитратного, органического и общего азота, кремния, минерального и общего фосфора. Следует отметить, что содержание фосфора увеличилось только на структуре в целом, тогда как на основном полигоне оно, наоборот, несколько снизилось. В том и другом районе понизилась концентрация аммонийного азота (Таблица 3.3.4). Обращает на себя внимание увеличение отношение $N_{\text{общ}}/P_{\text{общ}}$ в поровых водах донных отложений в 1999-2000 гг. относительно 1997-1998 гг., на основном полигоне оно увеличилось с 22 до 39, а на структуре в целом - с 20 до 27.

Увеличение отношения $N_{\text{общ}}/P_{\text{общ}}$ по нашему мнению свидетельствует о преобладающем поступлении в донные осадки ОВ аллохтонного происхождения, в котором это отношение выше, чем в органических соединениях, синтезируемых планктоном. Поскольку аллохтонное ОВ обеднено не только фосфором, но и аминокруппами, то относительно высокой скоростью его осаждения в донных отложениях на структуре «Хвалынская» мы объясняем также снижение концентрации аммонийного азота в поровых водах.

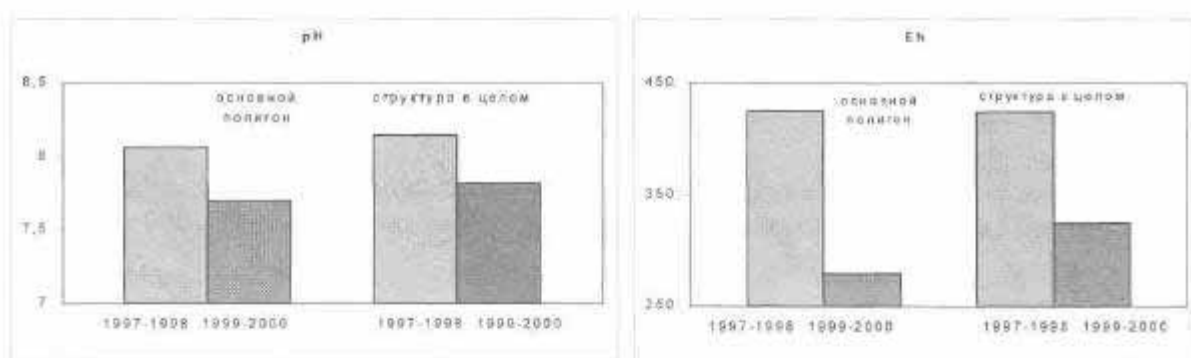


Рис.3.3.1 Водородный показатель (рН) и окислительно-восстановительный потенциал (мВ) поверхностного слоя морских осадков на структуре «Хвальнская» в 1997-2000 гг.

В программу ведомственного экологического мониторинга на структуре «Хвальнская» было включено определение содержания углеводородных газов (УВГ) в донных отложениях. Несмотря на то, что их концентрация является показателем техногенного воздействия на морские экосистемы, исследования УВГ на Северном Каспии до этого времени не проводилось.

Таблица 3.3.4

Содержание биогенных элементов в поровых водах донных отложений (мкг/л) на структуре «Хвальнская» в 1997-2000 гг. по данным ведомственного экологического мониторинга

Показатель	Район наблюдений	Период		
		1997-1998	1999-2000	1997-2000
Азот нитритный	Основной полигон	15,1	22,2	18,7
	Структура в целом	9,8	18,5	14,2
Азот нитратный	Основной полигон	48,9	74,3	61,6
	Структура в целом	39,0	79,1	59,1
Азот аммонийный	Основной полигон	31,3	24,4	27,9
	Структура в целом	26,0	24,7	25,4
Азот органический	Основной полигон	1166,4	1646,0	1406,2
	Структура в целом	967,6	1512,5	1240,1
Азот общий	Основной полигон	1261,7	1767,4	1514,6
	Структура в целом	1042,3	1634,8	1338,6
Фосфор минеральный	Основной полигон	13,4	12,1	12,3
	Структура в целом	10,3	11,9	11,1
Фосфор общий	Основной полигон	56,3	50,7	53,5
	Структура в целом	51,3	60,7	56,0
Кремний растворенный	Основной полигон	446,4	754,9	600,7
	Структура в целом	434,4	791,6	613,0

Между тем известно, что содержание метана и его низкомолекулярных гомологов (этана, пропана) в морской воде и донных осадках характеризует уровень трофии водоема, подверженный, как природным, так и антропогенным колебаниям. Динамика содержания парообразных гомологов метана («тяжелых» УВГ - бутанов, пентанов и гексанов) связана с изменениями уровня нефтяного загрязнения поверхностного слоя

морских осадков или с поступлением УВГ из нижележащих слоев донных отложений (Техногенное загрязнение, 1996).

Зарегистрированное по данным ведомственного экологического мониторинга снижение содержания метана, этана, пропана, а также этилена и пропилена в донных осадках на структуре «Хвалынская» (Таблица 3.3.5) на фоне повышения содержания в них органического углерода, по нашему мнению свидетельствует о преимущественно аллохтонном генезисе ОВ, так как гумусоподобные органические вещества, поступающие с поверхностным стоком, более устойчивы к биохимическому разложению, чем ОВ, синтезируемое планктоном. Отметим также, что в среднем за весь период наблюдений концентрация метана на основном полигоне оказалась выше, чем на структуре в целом, из чего следует, что отношение аллохтонного к автохтонному ОВ в седиментогенезе морских осадков зависит от глубины моря, уменьшаясь по мере ее возрастания, что для Северного Каспия равнозначно увеличению удаленности района от устьев рек.

Таблица 3.3.5

Содержание углеводородных газов ($\text{мл} \cdot 10^{-3} / \text{кг}$) в донных отложениях на структуре «Хвалынская» в 1997-2000 гг

Показатель	Район наблюдений	Период		
		1997-1998	1999-2000	1997-2000
Метан	Основной полигон	33,12	11,51	22,32
	Структура в целом	25,54	6,02	15,78
Этан	Основной полигон	1,24	1,12	1,18
	Структура в целом	1,42	1,41	1,42
Пропан	Основной полигон	0,96	0,58	0,77
	Структура в целом	1,11	1,45	1,28
Этилен	Основной полигон	2,03	0,35	1,19
	Структура в целом	1,86	0,86	1,36
Пропилен	Основной полигон	1,43	0,37	0,90
	Структура в целом	1,52	0,90	1,21
Бутан	Основной полигон	0,57	0,30	0,44
	Структура в целом	0,71	0,64	0,67
Изобутан	Основной полигон	0,11	0,06	0,09
	Структура в целом	0,12	0,16	0,14
Пентаны	Основной полигон	1,35	0,48	0,92
	Структура в целом	1,58	0,82	1,20
Гексаны	Основной полигон	0,38	0,32	0,35
	Структура в целом	0,99	0,49	0,74

Уменьшение содержания «тяжелых» УВГ (бутанов, пентанов и гексанов) в поверхностном слое морских осадков на структуре «Хвалынская», зарегистрированное по данным ведомственного экологического мониторинга (Таблица 3.3.5), указывает на снижение уровня нефтяного загрязнения морской среды, что подтверждается данными прямых измерений содержания нефтяных углеводородов в морской воде и донных отложениях (см. Раздел 3.4). Снижение концентрации «тяжелых» УВГ в осадках на основном полигоне свидетельствует также об отсутствии сбросов углеводородсодержащих отходов с буровой платформы.

В целом данные геохимических исследований на структуре «Хвалынская» позволяют сделать определенные заключения об изменениях геоэкологической обстановки на Северном Каспии в 1997-2000 гг. В частности можно предполагать, что возрастание объема речного стока в 1999-2000 гг. способствовало увеличению поступления аллохтонного органического вещества в Северный Каспий. Однако, приток минеральной терригенной взвеси в его глубоководную часть несколько уменьшился, причиной чего

скорее всего стало ее осаждение в дельте и авандельте Волги, аккумулирующая способность которых увеличилась после снижения уровня моря в 1996-1997 гг.

Увеличение поступления ОВ с одной стороны способствовало повышению биологической продуктивности донных сообществ, а с другой - негативно отразилось на режиме рН и окислительно-восстановительных условиях в поверхностном слое донных осадков. Выявленная тенденция уменьшения рН и Eh имеет устойчивый характер, указывающий на прогрессирующее снижение запасов кислорода на границе раздела «вода - донные отложения». Впоследствии это может отразиться (или уже отражается) на миграционной способности загрязняющих веществ, уровне вторичного загрязнения морской среды.

Очевидно, что причиной наблюдавшихся изменений геохимических условий на структуре «Хвалынская» (даже в пределах основного полигона) не могло быть проведение буровых работ, для этого требовалось более мощное воздействие. О его мощности говорит, например, то, что запасы органического углерода в поверхностном слое осадков на структуре «Хвалынская» в 1999-2000 гг. увеличились относительно 1997-1998 гг. по нашим расчетам не менее, чем на миллион тонн.

Различие в направленности или масштабе изменений геохимических условий между основным полигоном и структурой в целом, установленное для ряда геохимических параметров (содержание ракуши и алевритов, концентрация CaCO_3 , $R_{\text{мин}}$, $R_{\text{общ}}$, а также Eh донных осадков) на наш взгляд обусловлено исключительно большей средней глубиной основного полигона по сравнению со структурой «Хвалынская» в целом. Мы не видим какой-либо связи этого явления с проведением буровых работ на основном полигоне в 1999-2000 гг.