Особенности распределения растворенного органического вещества и его групповой состав в природных водах ключевого участка вблизи п. Ханымей (Ямало-Ненецкий автономный округ, Россия)

Иванова И.С.

Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, г. Томск, Россия,

E-mail: Ivanovais_1986@mail.ru

Корнеев Д.С.

Югорский государственный университет, г. Ханты-Мансийск, Россия, E-mail: Korneevds90@mail.ru

Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, г. Томск, Россия

Король И.С.

Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, г. Томск, Россия,

E-mail: korolirina@yandex.ru

Волкова Н.А.

Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, г. Томск, Россия,

E-mail: Volkovana@ipgg.sbras.ru

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия

АННОТАЦИЯ: Приведены результаты изучения химического состава природных вод ключевого участка, расположенного на Субарктической территории Западной Сибири. Особое внимание уделено изучению распределения растворенного органического вещества в природных водах. Установлено, что помимо фульвовых и гуминовых кислот в водах содержатся карбоновые кислоты (пальмитиновая, стеариновая и пеларгоновая), сложные эфиры бензойной, пальмитиновой и уксусной кислот, спирты (алканолы и фенолы). Кроме того, в исследуемых природных водах присутствуют в низких концентрациях простые эфиры, альдегиды, кетоны, амиды, алканы и алкены.

Features of dissolved organic matter distribution and its group composition in the natural waters of key plot near Khanymey (Yamal-Nenets Autonomous District, Russia)

Ivanova I.S.

Tomsk branch of the Trofimuk institute of petroleum geology and geophysics of Siberian branch of Russian academy of sciences, Tomsk, Russia, E-mail: Ivanovais_1986@mail.ru

Korneev D.S.

Yugra State University, Khanty-Mansiysk, Russia., E-mail: Korneevds90@mail.ru

Tomsk branch of the Trofimuk institute of petroleum geology and geophysics of Siberian branch of Russian academy of sciences, Tomsk, Russia

Korol I.S.

Tomsk branch of the Trofimuk institute of petroleum geology and geophysics of Siberian branch of Russian academy of sciences, Tomsk, Russia, E-mail: korolirina@yandex.ru

Volkova N.A.

Tomsk branch of the Trofimuk institute of petroleum geology and geophysics of Siberian branch of Russian academy of sciences, Tomsk, Russia, E-mail: Volkovana@ipgg.sbras.ru

Institute of petroleum chemistry of Siberian branch of Russian academy of sciences, Tomsk, Russia.

ABSTRACT. The results of studying of the chemical composition of natural waters of the key plot, which located on the Subarctic of Western Siberia, are presented. Particular attention is paid to studying the distribution of dissolved organic matter in natural waters. It was found that waters contain not only fulvic and humic acids, but also fatty acids (palmitic, stearic and pelargonic), esters of benzoic, palmitic and acetic acids, alcohols (alkanols and phenols). Ethers, aldehydes, ketones, amides, alkanes and alkenes are present in the natural waters in low concentrations.

ВВЕДЕНИЕ

Высокая обеспеченность Западной Сибири водными ресурсами до последнего времени не вызывала тревогу об их состоянии. Однако, природные факторы (развитие заболоченности), происходящие климатические изменения и интенсивная хозяйственная деятельность человека приводят к быстрому нарушению экосистем Западной Сибири, что наиболее остро отражается на легко уязвимых экосистемах Арктики. В условиях потепления климата таяние вечной мерзлоты способствует выводу органического вещества из торфа в воды, что влечет за собой не только закисление природных вод, но и накопление в водах таких элементов как железо, марганец, тяжелые металлы, редкоземельные элементы, постепенно изменяя гидрогеохимический облик обширной территории от южной тайги до Арктики [3]. С другой стороны возрастающая антропогенная деятельность, связанная с добычей углеводородного сырья на территории Западной Сибири также способствует загрязнению водных ресурсов. Установлено, что воды большинства рек на территории нефтедобывающих комплексов в результате аварийных ситуаций загрязнены нефтепродуктами, фенолами [1]. Нефтяные углеводороды токсичны, многие из них являются канцерогенами и могут иметь огромные последствия для биотических и абиотических компонентов экосистем. Целью данной работы было изучение распределения растворенного органического вещества и выявление особенностей его группового состава в природных водах Субарктики.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Проблемами геохимии природных вод коллектив исследователей Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики СО

РАН занимается в течение многих лет. В 2019 г были организованы совместные экспедиционные работы с коллегами из Томского государственного университета на север Западной Сибири, относящийся к субарктическим территориям.

Так, во время экспедиции был выбран ключевой участок вблизи п. Ханымей (Пуровский район, Ямало-ненецкий автономный округ), на территории которого было отобрано 10 проб природных вод: речные, озерные, болотные, свободные торфяные и подземные воды. Схема опробования природных вод представлена на рис. 1. В каждой точке опробования проводились измерения быстроменяющихся показателей: температура, pH, электропроводность. Химический состав вод исследовался традиционными методами анализа в Проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии (ТПУ). Групповой состав растворенных органических веществ в водах определялся с использованием метода **газовой хроматографии с масс-селективным и пламенно-ионизационным детекторами** в лаборатории разработки месторождений нефти и газа (ТПУ). При анализе природных вод использовалась методика 625 Агентства по защите окружающей среды МУК 4.1.663-97. Выбор данной методики обусловлен тем, что она не позволяет экстрагировать хлороформом самые известные органические соединения, растворенные в воде – фульвовые (ФК) и гуминовые кислоты (ГК) [4, 6]. В качестве внутреннего стандарта использовали дейтерированный нафталин (нафталин-D₈). Количественные расчеты проводили по площадям соответствующих пиков, соотношенным с площадями внутреннего стандарта.

Рис. 1. Схема гидрогеохимического опробования природных вод на ключевом участке вблизи п. Ханымей

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

В условиях потепления климата одним из ожидаемых последствий деградации вечной мерзлоты в Субарктике является усиление влияния подземных вод на химический состав вод поверхности суши. В связи с чем, на исследуемом ключевом участке был изучен химический состав всех типов вод. Полученные результаты приведены в табл. 1. Изученные речные воды в системе ручей –р. Лымбадьяха – р. Пякупур характеризуются увеличением значений pH от слабокислых до нейтральных, являются ультрапресными с выраженной тенденцией увеличения минерализации от 11 до 46 мг/л, что связано с влиянием поверхностного стока и наличием подземного питания у крупных рек с большим эрозионным врезом. Химический состав вод в системе изменяется от гидрокарбонатных кальциево-натриевых до гидрокарбонатных кальциевых. Содержание органического вещества в речных водах низкое (8 мг/л), а в воде р. Пякупур его концентрация снижается практически вдвое (4,9 мг/л). Аналогичные тенденции наблюдаются для ионов NH_4^+ , NO_3^- . Однако, в исследуемой системе речных вод наблюдается увеличение концентраций таких микроэлементов как Fe, Ni, Br, Sr, и Ba. Исследование химического состава озерных вод, показало, что все они являются кислыми и слабокислыми, ультрапресными (общая минерализация колеблется от 4 до 11 мг/л). По химическому составу воды, как правило, гидрокарбонатные кальциево-магниевые. Среди изученных вод отличается проба X-7. Вода данного озера является кислой (pH 4,49), сульфатно-хлоридной кальциево-магниевой, характеризу-

ется наиболее темной окраской, обеспеченной высоким содержанием органического вещества ($C_{\text{орг}}=28$ мг/л). Среди микроэлементов характерны высокие содержания для Fe, Ni, Cu, Zn, As. Данная вода по своим физико-химическим параметрам схожа со свободной торфяной водой (X-9). Болотные воды являются кислыми, ультрапресными (минерализация 20 мг/л). По химическому составу воды гидрокарбонатные кальциево-натриевые, отмечены высокие концентрации таких микроэлементов, как Mn, Cr, Br, Ba. Подземные воды (X-10) приурочены к отложениям эоцен-олигоцен-четвертичного гидрогеологического комплекса [2]. Характерной особенностью пресных подземных вод Ямало-Ненецкого автономного округа, в том числе и в п. Ханымей, является их низкая минерализация (160 мг/л). По химическому составу воды являются гидрокарбонатными кальциево-магниевыми, нейтральными (pH 6,8). Содержание основных солеобразующих компонентов как кальций (15 мг/л) и магний (8 мг/л) не велики. На фоне пониженных значений главных ионов резко выделяются высокие концентрации ионов железа (2 мг/л), а среди микроэлементов – Mn, Sr, Ba. Среди всех исследуемых типов вод на данном участке подземная вода содержит минимальную концентрацию органического вещества (3 мг/л). Присутствие в подземной воде ионов NH_4^+ и NO_3^- в концентрациях 0,87 и 0,21 мг/л объясняется высокой водопроницаемостью водовмещающих песчаных пород и весьма низкой природной защищенностью гидрогеологического разреза как от природных факторов [2] (торфяники, слагающие верх гидрогеологического разреза), так и антропогенных факторов, связанных с нефтегазодобывающей отраслью.

Таблица 1. Основные физико-химические показатели природных вод ключевого участка вблизи п. Ханымей

Номер пробы	X-3	X-5	X-4	X-7	X-6	X-1	X-8	X-2	X-9	X-10
Тип вод	Речные воды			Озерные воды				Болотные воды	Свободные торфяные воды	Подземные воды
pH	5,75	6,12	6,97	4,49	6,69	6,17	5,07	5,44	4,17	6,84
Минерализация, мг/л	11,3	14,9	46,4	4,1	10,5	11,3	10,5	20,3	3,4	163,7
$C_{\text{орг}}$, мг/л	8,2	8,7	4,9	28,6	19,2	11,3	8,5	51,0	23,4	3,0
ХПК, $\text{мгO}_2/\text{дм}^3$	15,5	24,3	23,5	75,0	39,4	16,0	9,4	75,0	64,2	<5
ОП, $\text{мгO}_2/\text{дм}^3$	11,2	12,4	7,2	53,8	29,2	14,7	12,4	67,2	41,0	4,4
Нефтепродукты, мг/л	нпо	0,014	0,009	0,150	1,110	0,007	0,049	0,170	нпо	<0,005
Алканы, мкг/л	0,011	0,035	0,020	0,022	0,049	0,016	0,019	0,008	0,008	0,011
Алкены, мкг/л	0,003	0,023	0,002	0	0,014	0,004	0,006	0,005	0,013	0,007
Спирты, мкг/л	0,101	0,143	0,062	0,175	0,266	0,140	0,115	0,479	0,162	0,075
Карбоновые	0,170	0,291	0,169	0,416	0,483	0,226	0,184	0,415	0,257	0,224

кислоты, мкг/л										
Простые эфиры, мкг/л	0,023	0,022	0,008	0,028	0,029	0,019	0,027	0,027	0,026	0,023
Сложные эфиры, мкг/л	0,197	0,459	0,117	0,388	0,428	0,193	0,216	0,198	0,279	0,195
Кетоны, мкг/л	0,031	0,024	0,015	0,047	0,006	0,010	0,014	0,021	0,009	0,012
Альдегиды, мкг/л	0,013	0,019	0,010	0,026	0,018	0,010	0,012	0,015	0,008	0,001
Амиды, мкг/л	0,011	0,025	0,046	0,017	0,017	0,009	0,013	0,033	0,055	0,028

ХПК – химическое потребление кислорода; ОП – окисляемость перманганатная.

Установлено, что озерные и болотные воды, а также свободные торфяные воды богаты растворенным органическим веществом, что также подтверждается отношением $S_{орг}/$ минерализация и указывает на преимущественно органическую специфику исследуемых вод. Суммарное содержание $S_{орг}$ изменяется от 3 до 51 мг/л, при этом с увеличением минерализации и pH вод величина $S_{орг}$ уменьшается. Среди органических соединений в природных водах доминируют фульвовые кислоты, доля которых от $S_{орг}$ достигает 96 %. В природных водах, помимо гумусовых кислот, имеется ряд других органических микропримесей, которые также были изучены. В групповом составе растворенных органических микропримесей преобладают кислородсодержащие соединения, представленные карбоновыми кислотами, сложными и простыми эфирами, спиртами, альдегидами и кетонами. Кроме того, в водах присутствуют азотсодержащие соединения (амиды), а также алифатические углеводороды (алканы и алкены) в низких концентрациях. Основную долю растворенных органических микропримесей составляют карбоновые кислоты, сложные эфиры и спирты. В природных водах рассматриваемого участка в составе карбоновых кислот идентифицировано 18 соединений, в которых преобладают гомологи с четным числом атомов углерода. Среди кислот преобладают пальмитиновая, стеариновая и пеларгоновая кислоты. Сложные эфиры представлены 14 соединениями, доминирующими среди которых являются эфиры бензойной, пальмитиновой и уксусной кислот. Источниками данных кислот и их эфиров является высшая наземная растительность. Спирты в болотных водах представлены фенолом и его гомологами C_1 - C_3 , в остальных пробах преобладают высшие спирты нормального строения, стероиды и тритерпеноиды, включающие производные холестерина, холестерина, стигмастана, лупеола и бетулина. Углеводороды представлены n-алканами с нечетным количеством атомов углерода. При рассмотрении профиля распределения можно отметить бимодальный характер состава алканов с пиком на C_{13} и C_{24} . (X-4, X-6, X-9). В

остальных пробах установлено мономодальное распределение n-алканов менее C_{21} , которые характерны для фитопланктона, сине-зеленых водорослей и бактерий [5]. Содержание простых эфиров, кетонов, альдегидов и амидов характеризуются небольшим разнообразием и не превышает 0,12 мкг/л.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Природные воды Субарктической территории являются кислыми, слабокислыми и лишь реки более крупного порядка и подземные воды являются нейтральными. По химическому составу воды в основном ультрапресные, гидрокарбонатные кальциевые или кальциево-магниевого. Все изученные воды обогащены растворенным органическим веществом, максимальные содержания которого характерны для болотных, озерных и свободных торфяных вод, а минимальные – для речных и подземных вод. В составе растворенного органического вещества доминируют фульвовые и гуминовые кислоты, а также присутствуют органические микропримеси. Максимальное число групп, составляющих микропримеси, и соединений в них, установлено в болотных и озерных водах. Групповой состав растворенного органического вещества в природных водах Субарктики представлен кислородсодержащими соединениями, среди которых преобладают карбоновые кислоты, сложные эфиры и спирты, а также присутствуют простые эфиры, альдегиды, кетоны, амиды, алканы и алкены.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №19-05-00290, №18-55-80015, а также гранта Президента РФ МК-160.2020.5. Анализ растворенных органических веществ проведен за счет средств РНФ №20-77-10084.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алтунина Л.К., Сваровская Л.И., Яценко И.Г., Ельчанинова Е.А. Экологическое состояние водных объектов на территории нефтедобывающих комплексов Среднего Приобья // Нефтехимия. – 2017. – Т. 57. – № 3, С. 340–345.
DOI: 10.7868/S0028242117020034.

2. Бешенцев В. А. Пресные подземные воды Ямало-Ненецкого автономного округа. – Екатеринбург: Ин-т геологии и геохимии УрО РАН, 2006. – 149 с.
3. Моисеенко Т. И., Гашкина Н. А., Дину М. И., Хорошавин В. Ю., Кремлева Т. А. Влияние природных и антропогенных факторов на процессы закисления вод в гумидных регионах // Геохимия. – 2017. – № 1, С. 41–56. DOI: 10.7868/S0016752516120104
4. Орлов Д.С. Химия почв. – М.: Изд-во Московского университета, 1985. – 376 с.
5. Ogura K., Machilara T., Takada H. Diagenesis of biomarkers in Biwa lake sediments over 1 million years // Organic Geochemistry. – 1990. –V. 16. – P. 805–813.
6. Schmidt T.C. Recent trends in water analysis triggering future monitoring of organic micropollutants // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2018. – V. 410. – Iss. 17. – P. 3933–3941. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1015-9>.