

## УГЛЕВОДОРОДЫ В ВОДАХ И ДОННЫХ ОСАДКАХ БЕЛОГО МОРЯ

д-р. геол.- минерал. наук И.А. НЕМИРОВСКАЯ<sup>1</sup>, науч. сотр. А.В. ТРАВКИНА<sup>1</sup>,  
д-р. физ.-мат. наук И.П. ТРУБКИН<sup>2</sup>

<sup>1</sup> — Институт океанологии им. П.П.Ширшова РАН (ИО РАН), г. Москва, e-mail: nemir@ocean.ru.

<sup>2</sup> — Всероссийский научно-исследовательский институт экологии, г. Москва, e-mail: trubkin.ivan@bk.ru

Приведены данные многолетних исследований углеводородов в водах и донных осадках Белого моря. Установлено, что геохимический барьер р. Северная Двина — Двинский залив в основном препятствует проникновению загрязнений в Белое море (выполняет функции маргинального фильтра). Поступление большого количества загрязняющих веществ во время половодья приводит к увеличению концентраций углеводородов в водах и донных осадках устья Северной Двины. Трансформация алифатических углеводородов даже при низких весенних температурах способствует доминированию терригенных алканов в осадках. Нефтяные и пирогенные соединения проявляются в составе более устойчивых полициклических ароматических углеводородов.

*Ключевые слова:* нефть, углеводороды, взвесь, донные осадки, геохимические барьерные зоны.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы происходит новый этап освоения ресурсов Белого моря и его водосбора, так как планируется увеличение транспортировки нефти и газа из месторождений Баренцева моря в Западную Европу и строительство в связи с этим побочных производств. Мощность архангельских терминалов с 2002 по 2008 г. возросла в 1,8 раза (с 2500 до 4500 тыс. т), а к 2015 г. увеличится до 7000 тыс. т. (Бамбуляк, Францен, 2009). Перевалочная мощность системы «Архангельск—Белокаменка» составляет 12 млн т/год. Увеличение судоходства и особенно перегрузка нефти и нефтепродуктов может создавать аварийные ситуации и рост потока антропогенных углеводородов (УВ) в этом районе. В частности, в ноябре 2011 г. произошел разлив нефти на Беломорской нефтебазе. Площадь загрязнения порта составила 128 тыс. км<sup>2</sup>, а общая площадь загрязнения акватории — 199 тыс. м<sup>2</sup>; загрязненность береговой линии — 400 м<sup>2</sup>.

В отличие от разливов в районах с умеренным климатом, естественная очистка после выбросов нефти в Арктике может длиться не годы, а десятилетия (Диагностический анализ..., 2011; АМАР, 2007). Основную массу (до 95 %) нефти и нефтепродуктов составляют УВ (Израэль, Цыбань, 2009; Немировская, 2013 и др.). Поэтому современная система экологического мониторинга из-за сложности анализа основана на определении содержания УВ.

С целью изучения поведения УВ было проведено их исследование в водах и донных осадках различных районах Белого моря, отличающихся по антропогенной нагрузке.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Влияния разных каналов и источников загрязнения, а также аналитические трудности, возникающие при определении низких концентраций УВ, приводят к тому, что результаты разных методов и разных авторов трудно сопоставить. Мы будем опираться на собственные данные, полученные при определении УВ в основном ИК- или хроматографическими методами (Немировская, 2013).

Для экстракции липидов из воды, взвеси (выделенной на стекловолокнистые фильтры GF/F) и донных осадков использовали метилхлорид. Для предотвращения разложения УВ их экстрагировали сразу после отбора проб или пробы замораживали при  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Отдельные углеводородные фракции выделяли гексаном методом колоночной хроматографии на силикагеле. Концентрацию УВ (после колоночной хроматографии на силикагеле) определяли ИК-методом (Руководство..., 1993) на приборе IRAffinity-1 (фирмы «Shimadzu»). В качестве стандарта использовали смесь (по объему): 37,5 % изооктана, 37,5 % гексадекана и 25 % бензола. Чувствительность метода — 3 мкг/мл экстракта (Немировская, 2013; Руководство..., 1993).

Содержание и состав полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографе LC-20 Prominence (фирмы «Shimadzu»); колонка — «Envirosep PP» при температуре термостата  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; в градиентном режиме (от 50 % объемной доли ацетонитрила в воде до 90 %); скорость потока элюента —  $1\text{ см}^3/\text{мин}$ , при этом использовали флуоресцентный детектор RF-20A с программируемыми длинами волн поглощения и возбуждения. Расчет проводили с помощью программного обеспечения «LC Solution». Калибровали прибор при помощи индивидуальных ПАУ и их смесей производства фирмы «Supelco». В результате были идентифицированы 16 приоритетных полиаренов, рекомендованных при изучении загрязненности морских объектов (Monitoring, 2011): Н — нафталин, MeH-1 — метилнафталин, Флуор — флуорен, Ф — фенантрен, АН — антрацен, ФЛ — флуорантен, П — пирен, BaH — бенз(а)антрацен, ХР — хризен, ПЛ — перилен, БбФЛ — бенз(б)флуорантен, БкФЛ — бенз(к)флуорантен, БП — бенз(а)пирен, ДБаhА — дибенз(а, h)антрацен, БПЛ — бенз(g, h, i)перилен, ИНД — инден(1, 2, 3-с, d)пирен.

Определение  $C_{\text{орг}}$  в пробах взвесей проводили методом сухого сожжения на анализаторе АН-7529 (Люцарев, 1986). Фильтр (или его часть) помещали в фарфоровый тигель, и использовали обычные процедуры, применяемые при определении  $C_{\text{орг}}$  в донных осадках. Чувствительность метода 6 мкг углерода в пробе, точность 3–6 относительных процентов.

При обсуждении результатов приведено используемое районирование Белого моря: Кандалакшский, Двинский заливы, Бассейн — центральная часть моря, Горло — район, связывающий Белое море с Баренцевым.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

### Геохимический барьер река–море

До последнего времени считалось, что решающий вклад в суммарное поступление нефтяных УВ в моря Арктики принадлежит речному стоку, благодаря которому потоки нефти могут исчисляться десятками и сотнями тысяч тонн в год (Dushkova, Evseev, 2011). Взвеси, поступающие с реками, обогащены различными соединениями и становятся своеобразными «геохимическими ловушками», способствующими аккумуляции компонентов речного стока, в том числе и антропогенных (Лисицын, 2014).

**Содержание липидов и углеводов (мкг/л)  
в поверхностных водах арктических морей (n — количество проб)**

Форма соединений	n	Липиды			Углеводы		
		Мин.	Макс.	Средн.	Мин.	Макс.	Средн.
<i>Белое море</i>							
Устье Северной Двины, сентябрь 2011 г.							
Растворенная	5	24,6	50,3	31,0	11,7	28,9	17,0
Взвешенная	5	65,4	155,7	87,4	30,2	69,2	37,6
Периферия Двинского залива, июнь 2014 г.							
Взвешенная	7	33,7	47,0	40,5	11,2	16,3	13,4
Разрез п. Архангельск – Баренцево моря, сентябрь 2011 г.							
Взвешенная	5	33,5	47	40,5	9,4	33,2	13,5
<i>Баренцево море</i>							
Горло Белого моря – Карские Ворота, сентябрь 2011 г.							
Растворенная	5	17,5	75,6	34,4	7,5	14,9	10,4
Взвешенная	5	26,2	77,2	41,6	7,7	20,9	13,1
Прибрежный район Кольского п-ова, октябрь 2014 г.							
Взвешенная	6	15,3	29,4	20,2	6,9	11,6	10
<i>Карское море</i>							
Обский разрез, сентябрь 2007 г.							
Растворенная	13	24,8	427,2	152,4	9,7	215,9	84,1
Взвешенная	13	14,6	348,3	169,1	6,2	200,3	77,1
Енисейский разрез, сентябрь 2011 г.							
Растворенная	15	21,6	133,8	40,2	4,8	69,0	17,6
Взвешенная	14	21,7	236,5	83,3	7,3	49,1	20,1
Таймырский разрез, сентябрь 2011 г.							
Растворенная	4	12,9	20,5	16,4	6,4	9,6	8,1
Взвешенная	4	32,2	41,3	38,2	7,4	16,5	13
Желоб Св. Анны (восток), сентябрь 2011 г.							
Растворенная	5	8,7	42,0	19,5	2,0	16,2	8,7
Взвешенная	5	7,5	42,9	26,8	3,2	18,0	6,5
Новоземельский разрез, сентябрь 2011 г.							
Растворенная	4	9,1	20,3	14	5,5	11,6	6,6
Взвешенная	4	30,6	52,7	43	16,5	22,5	18,8

Действительно, наши исследования, проведенные в поверхностных арктических водах, показали, что наибольший диапазон концентраций наблюдался в приустьевых районах — маргинальных фильтрах рек (табл. 1).

Эта область состоит из трех зон: гравитационной, физико-химической и биологической (Лисицын, 2014). В первой (пресноводной) зоне из-за подпруживания речных вод морскими происходит основное осаждение крупнодисперсных фракций, а с ними и УВ. Во второй зоне смешения вод при флокуляции и коагуляции частиц благодаря физико-химическим законам происходит переход растворенной формы УВ во взвесь и осаждение в донные осадки. В третьей зоне, с просветлением воды и синтезом фитопланктона, наблюдается увеличение концентраций УВ природного (биогенного) происхождения.

Работа маргинальных фильтров Арктики зависит от сезонов и продукции планктона, определяющего потоки осадочного вещества (Лисицын, 2014). Водосборы рек Белого моря различаются своими почвенно-геологическими условиями, озерностью

и заболоченностью территорий, хозяйственной освоенностью и в целом направленностью и характером природопользования (Лисицын, 2010). Эти факторы вместе с режимом питания рек и изменчивостью климатических характеристик определяют условия формирования водного и химического стока рек, состав компонентов речных вод и их качество, а также санитарное состояние речных водных ресурсов. Воды рек, впадающих в Белое море, также отличаются по среднемесячным и среднегодовым соотношениям органических и минеральных соединений. Поэтому эти воды обладают разным потенциалом по своему влиянию на развитие процессов трансформации веществ и продукционных процессов в морской среде. Водные объекты водосбора — потенциальные источники загрязнения устьев впадающих в Белое море рек. Наибольший объем выноса на устьевой участок химических веществ характерен для р. Северной Двины, наименьший — для р. Нивы. Согласно полученным данным во время летней межени (август 2001–2014 гг.) «потери» УВ на геохимическом барьере р. Северная Двина — Двинский залив могут достигать 67 % (табл. 2).

Таблица 2

**«Потери» УВ (%) на геохимическом барьере река – море**

Река	Горизонт	Потери (растворенные/взвешенные)	Река	Горизонт	Потери (растворенные/взвешенные)
Северная Двина	пов., 2001, прилив*	25/0	Замбези	пов.	65/82
	пов., 2003, прилив*	33/14	Нева	ПМС	47/20
	пов., 2006, прилив*	24/15		пов.	63/85
	пов., 2007, отлив*	–/67	Неман	пов.	75/–
	пов., 2006, отлив**	8/27	Амур	пов.	10/75
Кемь	пов., 2011	–/82		дно	50/–
			Обь***	пов., 1993	–/25
пов.	88/80				
Обь	пов., 2007	37/27		дно	77/80
Енисей***	пов., 1993	–/17	Днепр	пов.	84/80
Енисей	пов., 2011	10/26			
Конго	пов.	47/73	Рона****	пов., 1992 г	–/85
Лимпопо	пов.	68/92		пов., 1994 г	–/76

Примечания: \* — межень; \*\* — половодье; \*\*\* — Fernandes, Sicre, 2000; \*\*\*\* — Dai et al., 1995; ПМС — поверхностный микрослой.

Проникновение баренцевоморских вод в Бассейн и в примыкающие к нему заливы в августе только начинается, максимальное их количество приходится на ноябрь–декабрь. Поэтому в конце летней межени еще сохраняется сильное влияние стока Северной Двины на формирование водных масс Двинского залива (Елисов, 1999).

В маргинальном фильтре Северной Двины так же, как в водах других северных рек, УВ преимущественно содержатся в растворенной форме, так как реки протекают по почвам, богатым гумусом (Лисицын, 2014), и минимальное значение отношения УВв/УВр (взвешенной формы к растворенной) составляло 0,4. В остальных пробах содержание УВв на разрезе река — море выше, чем УВр. Во время прилива увеличивалась разница в концентрациях УВв между речными и морскими водами (табл. 2). При этом содержание УВ контролировалось изменением количества взвеси, и между этими соединениями существовала зависимость:  $r(\text{взвесь} - \text{УВв}) = 0,78$ .

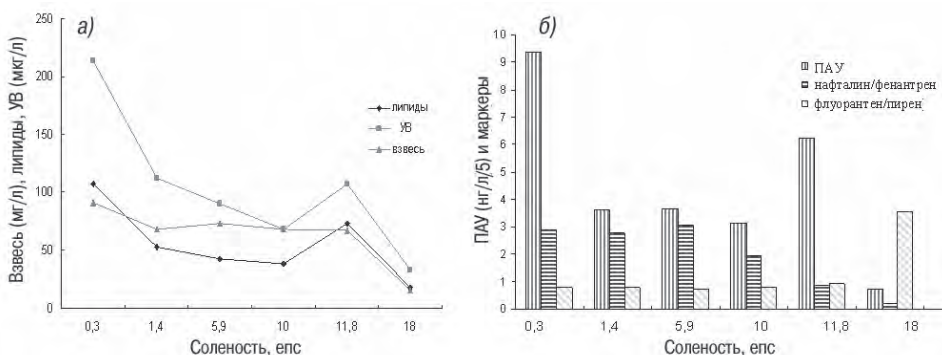


Рис. 1. Изменчивость различных соединений в поверхностных водах в зависимости от солёности на геохимическом барьере р. Северная Двина — Двинский залив во время прилива в августе 2007 г.: (а) — взвесь, липиды, УВ; (б) — ПАУ и маркеры в их составе при разной солёности: 1 — 0,3; 2 — 1,4; 3 — 5,9; 4 — 15,6 eps.

Наиболее резко содержание УВв уменьшалось в гравитационной области до  $S = 1,4$  eps (рис. 1а).

Рост концентраций при  $S = 11,8$  eps, возможно, вызван развитием фитопланктона в биологической части фильтра. Отсутствие корреляции в распределении углеводородных компонентов в поверхностных и придонных водах указывает на ограниченное смешивание речных вод с морскими. Вариации концентраций могут быть также обусловлены влиянием приливно-отливных движений воды, абразией берега, наличием островов.

В устье Северной Двины и в Двинском заливе высокая концентрация промышленных объектов и сброс в реку стоков от предприятий Архангельска снижают качество воды на дельтовом участке реки (Михайлов, 1997). Однако нефтяной состав УВ установлен только в поверхностных водах в гравитационной зоне. Осенью 2014 г. в устье Северной Двины содержание УВв в поверхностных водах (33,2 мкг/л) не достигало величины ПДК для нефтяных УВ (50 мкг/л) и в пересчете на мг взвеси составило всего 5,8 мкг. Для сравнения в районе п. Калининград в устье р. Преголь их концентрация достигала 10,7 мкг/мг взвеси.

В составе ПАУ при прохождении маргинального фильтра увеличивалось количество природных соединений (фенантрена), уменьшалась доля пирогенных (пирена) и нефтяных (нафталина) полиаренов (рис. 1б). Отношение нафталин/фенантрен, которое при значениях  $> 1$  маркирует невыветренные нефтепродукты (Tolosa et al., 2004), минимально в водах Двинского залива — 0,70, а максимально — в сорбционной физико-химической части маргинального фильтра — 3,06; в гравитационной части фильтра это отношение составило 2,87.

Во время весеннего половодья были проведены исследования как в кутовой части Двинского залива, так и в рукавах дельты Северной Двины (рис. 2).

В это время содержание УВ в водах маргинального фильтра Северной Двины значительно превысило их концентрации по сравнению с летней меженью. Наиболее резко изменялось их содержание во взвеси: от 560 до 130 мкг/л, — и по направлению к заливу уменьшалось в 2–11 раз. При весеннем таянии снега и льдов в речную воду переходят накопленные в них за длительный зимний период из атмосферы и из водосбора большое количество органических веществ (ОВ) (Лисицын, 2010). Сток

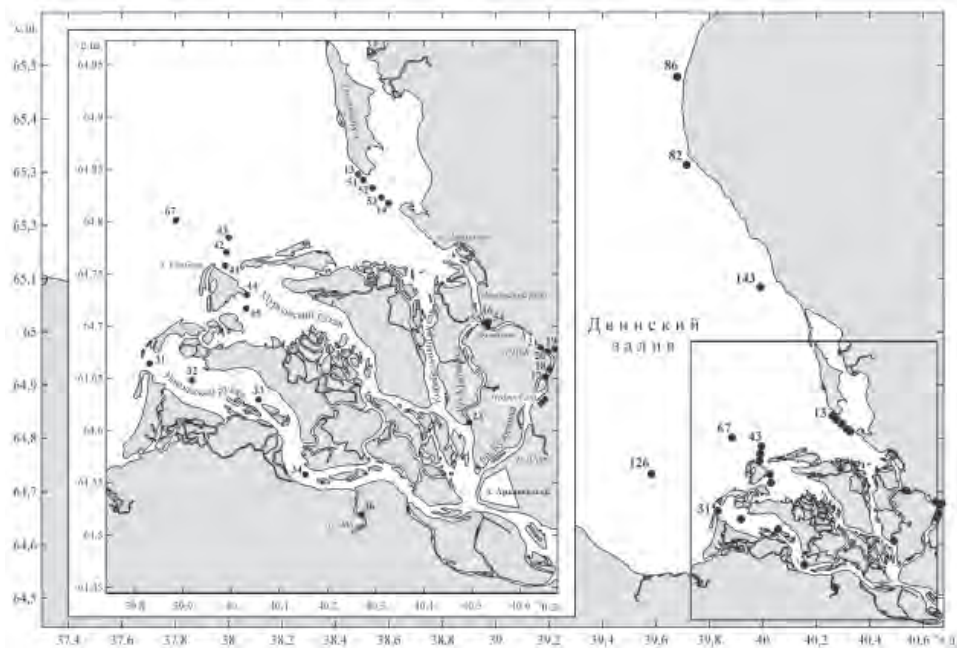


Рис. 2. Схема отбора проб во время половодья. Данные приведены в табл. 3.

взвешенных наносов в Белое море во время половодья превышает меженьный в 1,5–2 раза, а в некоторые сезоны — более чем в 5 раз (Кравчишина, 2009). Повышенное количество УВ (36–66 мкг/мг взвеси) наблюдалось в районах слива загрязненных вод АЦБК и в протоке Маймакса. Напротив, в относительно чистых районах (в устье р. Пинеги, впадающей в Северную Двину до г. Архангельска), при довольно высокой концентрации взвеси (32,2 мг/л), доля УВв в составе  $C_{\text{орг}}$  понижалась до 12,9 % и составляла всего 4,2 мкг/мг взвеси. Вследствие этих причин не наблюдалась корреляция между распределением взвеси и ОВ во взвеси:  $r(\text{взвесь} - \text{липиды}) = -0,06$ ,  $r(\text{взвесь} - \text{УВв}) = -0,11$ . В то же время существовала связь между содержанием липидов и УВв:  $r(\text{УВ} - \text{липиды}) = 0,97$ , видимо, липидная фракция в основном состояла из УВ.

Повышение концентраций УВв на станциях в черте г. Архангельска в основном русле реки вызвано их поступлением с загрязнением, так как наблюдалось увеличение доли УВв в составе  $C_{\text{орг}}$  (> 70 %) и в пересчете на воздушно-сухую взвесь (> 50 мкг/мг взвеси). В основном течении реки на траверзе о. Мудьюг воды отличались высокой мутностью, где концентрация взвеси достигала 20–30 мг/л (Кравчишина, 2009). Видимо, даже незначительный рост солёности приводит к тому, что в процессе коагуляции и флокуляции растворенные формы ОС переходят во взвесь. Поэтому в физико-химической части маргинального фильтра наблюдалось концентрирование УВв.

Содержание ПАУ также уменьшалось при прохождении маргинального фильтра: от 204 до 39 нг/г. В их составе концентрации природного полиарена — фенантрена изменялись меньше, чем пирогенного — пирена. Отношение нафталин/фенантрен, которое при значениях > 1 маркирует неветеренные нефтепродукты, минимально в водах Двинского залива — 0,70, а максимально — в сорбционной физико-химической части маргинального фильтра Северной Двины — 3,06.



Таблица 3

**Содержание липидов и алифатических углеводородов (мкг/л) во время половодья  
в устье Северной Двины (расположение станций приведено на рис. 2)**

№ станции	Горизонт, м	Растворенные		Взвешенные		% от $C_{орг}$		мкг/мг взвеси		S, епс
		Липиды	УВ	Липиды	УВ	Липиды	УВ	Липиды	УВ	
Гравитационная зона маргинального фильтра										
15	0	16,0	12,3	218,9	200,3	38,7	35,9	16,5	15,3	0,07
16	0	63,2	54,9	232,0	219,2	42,3	33,4	15,0	11,9	0,06
17	0	133,1	110,0	358,6	338,2	89,9	66,5	62,6	46,3	0,06
	11	107,5	88,8	376,7	343,2	—	—	67,3	49,8	0,06
19	0	87,3	36,2	427,4	398,3	48,8	36,1	64,1	47,4	0,06
20	0	32,5	26	386	256,3	64,8	43,0	53,8	35,7	0,05
21	0	45,1	40,7	—	—	—	—	—	—	0,06
22	0	—	—	363,1	286,8	45,6	36,0	82,9	65,5	0,06
25	0	51,5	37,6	181	150,0	—	—	—	—	0,06
23	0	183,2	152,6	504	399,4	39,7	31,5	52,5	41,6	0,06
	10	144,6	141,2	408,7	307,7	—	—	42,6	32,0	0,06
24	0	—	—	599	565,1	77,6	73,3	48,8	46,1	0,06
26	0	—	—	286,5	246,5	—	15,54	—	—	0,06
27	0	—	—	218,1	192,2	—	21,44	—	—	0,07
41	0	59,9	34	—	—	—	—	—	—	—
Физико-химическая зона маргинального фильтра										
13	0	118,5	100,6	591,4	549,1	54,4	50,5	54,2	50,3	0,21
	2	66,6	41,3	561,4	475	56,6	47,9	45,3	38,43	0,34
	4	59,3	38,4	409,1	352	34,6	25,6	21,3	15,8	0,34
14	0	31,8	28,2	457,2	419,1	84,5	77,5	25,3	23,2	0,08
	5	—	—	466,4	427,5	65,5	60,0	40,9	37,5	0,09
	11	—	—	457,2	419,1	66,3	60,7	29,4	26,9	1,28

В открытых водах Белого моря содержание растворенных УВ изменялось в диапазоне: от 5 до 35 мкг/л, что ниже ПДК для нефтяных УВ и соответствовало их концентрациям в водах других арктических морей (табл. 1). В частности, летом 2014 г. в поверхностных водах на периферии Двинского залива содержание УВ (в среднем 13,3 мкг/л) соответствовало их фоновому уровню в прибрежных районах — 10–20 мкг/л (Немировская, 2013). Малый разброс данных, так как стандартное отклонение ( $\sigma$ ) — 1,7 мкг/л, при низком содержании УВ в составе липидов (в среднем 33,8 %) может свидетельствовать в пользу их природного происхождения.

В толще воды с глубиной содержание УВ уменьшалось. Однако это отнюдь не означает монотонного их распределения. В отдельных случаях происходило увеличение концентраций УВ в области галоклина. В глубоководных районах (Бассейн, Горло) содержание УВ у дна оказалось выше, чем на поверхности, что особенно характерно для станций с тонкодисперсными осадками. Поэтому в придонной воде, отобранной из трубки Неймисто, концентрации УВ увеличивались до 906 мкг/л. Рост концентраций УВ в придонном горизонте рассматривается как результат эрозии дна и ресуспензирования, и вторичная миграция УВ является достаточно распространенным процессом (Немировская, 2013).

## Донные осадки

Донные осадки Белого моря в основном относятся к пелитам и алевроито-пелитам. Содержание пелитовой фракции в них колеблется от 65 до 80 % с максимальной долей в глубоководной части Бассейна. Пески в основном приурочены к аванделъте Северной Двины. Концентрации ОВ изменялись в широком интервале и зависели от гранулометрического типа донных осадков. При переходе от песчаных осадков к илистым их содержание увеличивалось более чем в 3 раза (рис. 3а) с максимумом в алевроито-пелитовом иле из Кандалакшского залива. Даже в песчано-илистом материале припортовой акватории Архангельска их концентрация была ниже.

Из-за интенсивной седиментации в Двинском заливе основным накопителем ОС становятся илистые отложения. Поэтому более высокое содержание УВ в поверхностном слое в 2006 г. установлено в илистых осадках в кутовой части Двинского залива в зоне лавинной седиментации (рис. 3). Концентрации УВ также повышены на станции, находящейся под влиянием вод, поступающих из Двинского залива в район Горла (62,5 мкг/г), а также в районе Соловецких о-вов (80,2 мкг/г). В то же время доля УВ в составе  $C_{\text{орг}}$  максимальна в песчаном осадке из Двинского залива — 6,4 %. Последнее может быть обусловлено пассивной сорбцией антропогенных УВ донными осадками при небольших глубинах. Напротив, в осадках Бассейна доля УВ в составе  $C_{\text{орг}}$  понижена (0,29–0,44 %), и степень антропогенной загрязненности грубодисперсных осадков выше, чем илистых.

Летом 2010 г. снижение концентраций УВ в песчаных осадках (рис. 4), скорее всего, связано с тем, что был отобран слой осадка 0–4 см, а в 2006 г. — окисленный слой 0–0,5 см. При переходе от окисленных к восстановленным осадкам содержание УВ обычно уменьшается (Немировская, 2013).

Наиболее высокое содержание УВ, так же, как и  $C_{\text{орг}}$  установлено в илистых осадках губ Ругозерской и Еремеевской и эпишельфового озера (до 96 мкг/г и 1,06 % соответственно). В открытых районах моря их концентрации снижались. В составе  $C_{\text{орг}}$  доля УВ колебалась для илистых отложений от 0,08 до 1,06 %, а для песчаных —

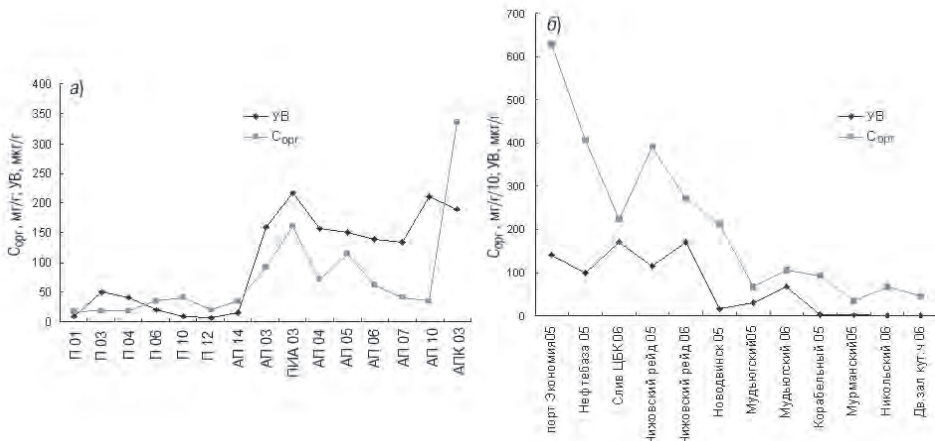


Рис. 3. Распределение концентраций  $C_{\text{орг}}$  и УВ в поверхностном слое донных осадков разного гранулометрического типа Белого моря (а) и дельты Северной Двины (б).

П — песчаные, АП — алевроито-пелитовые, АПК — алевроито-пелитовые осадки Кандалакшского залива, ПИА — песчано-илистый материал припортовой акватории Архангельска. 01... 14 — годы исследований.



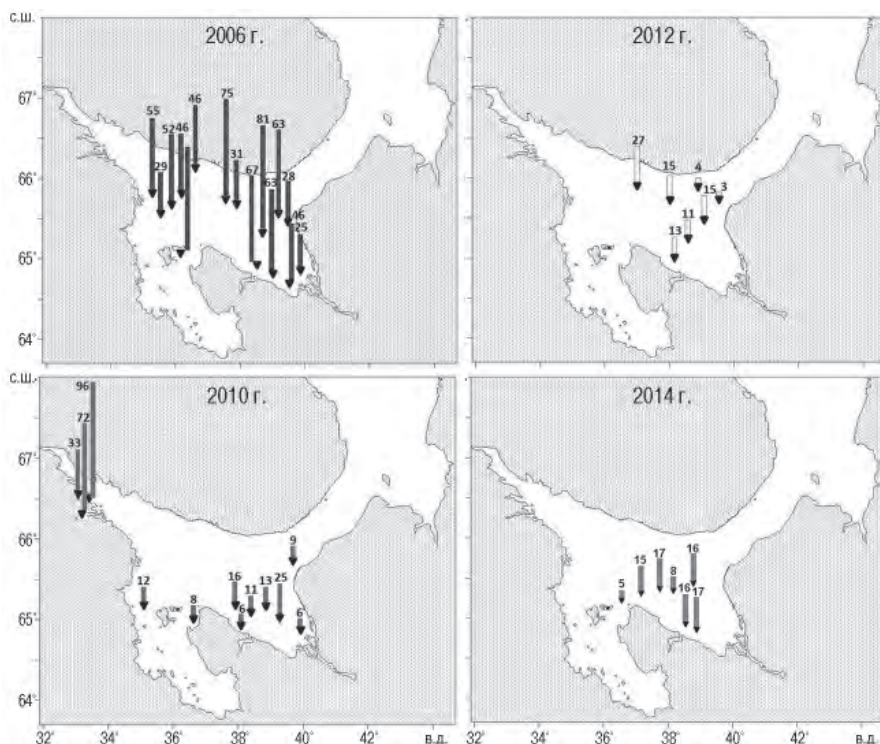


Рис. 4. Изменение концентраций УВ в донных осадках Белого моря (сверху обозначены концентрации мкг/г) в разные годы исследования.

от 0,08 до 0,32 %. При высокой концентрации УВ в пересчете на сухую массу (33–96 мкг/г) илистые осадки отличались низкой концентрацией УВ в составе  $C_{\text{орг}}$  (0,18 %). На периферии Двинского залива и в проливах Соловецкой Сальмы доля УВ повышалась до 0,32 %.

Летом 2012 г. концентрации УВ в илистых осадках остались на уровне 2010 г. (рис. 4), в среднем 16 мкг/г, но в песчаных осадках снизились синхронно с  $C_{\text{орг}}$  (рис. 3а). Обусловлено это тем, что осадки отбирали в основном в открытых районах моря. Летом 2014 г. в донных осадках, представленных в основном пелитовыми илами, концентрации УВ в среднем составили 14,5 мкг/г. Снижение концентраций УВ в последние годы может свидетельствовать об эффективности используемых мер по предотвращению нефтяного загрязнения.

По содержанию ПАУ осадки можно отнести к слабо загрязненным (максимальная концентрация для илистых — 97,4, а для в песчаных — 30 нг/г), так как сумма 3–6-кольчатых полиаренов в основном < 100 нг/г (Tolosa et al., 2004). Исключение представляет донный осадок в районе Соловецкой Сальмы, где содержание ПАУ достигло 236 нг/г. Однако, согласно маркерам, загрязнение здесь минимальное, так как отношение  $(\text{П} + \text{БП})/(\text{Ф} + \text{ХР}) = 0,02$ , а отношение  $\text{ФЛ}/(\text{ФЛ} + \text{П}) = 0,99$ . В составе ПАУ поверхностного слоя донных осадков (см. раздел «Методика исследований») среднее содержание индивидуальных приоритетных полиаренов уменьшалось в последовательности  $\text{П} (22,9 \%) > \text{ФЛ} (20,3) > \text{Ф} (16,1) > \text{ПЛ} (13,0) > \text{ХР} (9,6) > \text{БКФЛ}$

(8,9) > Н (4,6) > БП (2,2) = АН (2,2), %. Пирогенными ПАУ загрязнен в наибольшей степени песчаный осадок на периферии Двинского залива при концентрации 48,5 нг/г. Это еще раз свидетельствует о том, что суммарная концентрация не может служить мерой загрязненности донных осадков.

Во время половодья в песчано-алевритовых осадках рукавов дельты Северной Двины, несмотря на довольно постоянный их гранулометрический состав, характерна высокая дисперсность концентраций (рис. 3б) как для УВ (13,1–329,4, средняя 105,7,  $\sigma = 73,4$  мкг/г), так и  $C_{\text{орг}}$  (0,015–3,31 %, средняя 1,02,  $\sigma = 2,98$  %). Обусловлено это множественностью источников поступления ОВ. В то же время для всего массива данных гранулометрический фактор оказывает основное влияние, так как в целом наблюдалась зависимость между распределением изучаемых ОВ:  $r(C_{\text{орг}} - \text{УВ}) = 0,81$ . Это может свидетельствовать об одинаковых путях поступления природных и антропогенных соединений в донные осадки, а также о быстрой трансформации нефтяных УВ. Однако в рукавах Северной Двины, где поток загрязнений возростал, эта зависимость отсутствовала (в частности, в протоке Кузничиха  $r(C_{\text{орг}} - \text{УВ}) = 0,19$ ). В районах потенциального поступления нефтяных УВ (АЦБК, Чижовский рейд, порт Экономия) доля УВ в составе  $C_{\text{орг}}$  достигала 36 %. В морских донных осадках концентрации УВ  $\leq 50$  мкг/г в илистых и  $\leq 10$  мкг/г в песчаных считаются фоновыми, при этом их доля в составе  $C_{\text{орг}}$  обычно  $\leq 1$  % (Немировская, 2013; Tolosa et al., 2004).

Концентрации УВ в дельте Северной Двины во время половодья оказались сопоставимыми с их содержанием в осадках районов с постоянными нефтяными поступлениями. В частности, в осадках северного шельфа Каспийского моря, представленных песчанистыми отложениями с ракушкой и водорослями и довольно низким содержанием  $C_{\text{орг}}$  (0,197–0,582 %), концентрации УВ изменялись в интервале 70–4557 мкг/г (Немировская, 2013). На западном побережье о. Тайвань в дельте рек Каопинг и Тунгкам в осадках концентрации УВ были еще выше: 869–10300 мкг/г (Jeng, 2006). Напротив, в эстуарных районах северо-западной части Черного моря содержание УВ было ниже и изменялось от 5 до 402 мкг/г (Немировская, 2013), по другим данным в устье Дуная — от 49 до 220 мкг/г (Redman et al., 2002).

Однако, несмотря на столь высокие концентрации УВ, в составе алканов осадков рукавов дельты Северной Двины в высокомолекулярной области доминировали терригенные гомологи, которые обладают наибольшей стабильностью (рис. 5 цвет. вклейки).

Согласно маркерам нефтью в большей степени загрязнены осадки в районе слива загрязненных вод АЦБК, где величина СРІ (отношение нечетных к четным гомологам в высокомолекулярной области) составила всего 1,29. Однако и здесь преобладали высокомолекулярные гомологи, так как отношение низко- к высокомолекулярным алканам в среднем составило 0,62.

В Никольском рукаве и в протоке Маймакса в отдельных пробах значения СРІ > 2, т.е. преобладают более устойчивые аллохтонные алканы. Некоторое увеличение гомологов n-C19–C23 обусловлено микробиальным их образованием. Нефтяные УВ могут способствовать интенсификации биохимических процессов (Cotner, 1978), поэтому может повышаться доля автохтонных алканов в осадках, загрязненных нефтепродуктами (Немировская, 2013). Кроме того даже в период гидрологической зимы активность нефтеокисляющих микроорганизмов может достигать 57, а летом — 80 нг/лч (Ильинский, Семенов, 2001). Поэтому после разлива нефти (район о. Баффин,

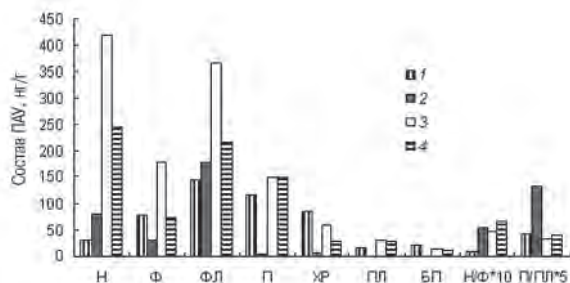


Рис. 6. Состав ПАУ донных осадков дельты Северной Двины во время половодья: 1 — ст. 13, район о. Мудьюг; 2 — ст. 19, район слива вод ЦБК; 3 — р. Лая; 4 — ст. 55, Чижовский рейд.

Арктика) оказалось, что в составе алканов прибрежных осадков доминировали биогенные автохтонные и аллохтонные гомологи. Отношение пристан/фитан (i-C19/i-C20) изменялось от 5 до 15, а величина CPI — от 3 до 11 (Wang, Fingas, 2003), то есть трансформация алканов протекает быстро даже при низких температурах.

В осадках рукавов Северной Двины во время половодья также наблюдались повышенные концентрации ПАУ (в среднем 420 нг/г), как и в физико-химической области маргинального фильтра в области лавинной седиментации, в районе о. Мудьюг (в среднем 600 нг/г) (рис. 6). При этом согласно маркерам в составе ПАУ донных осадков максимальное количество пирогенных соединений было установлено в районе г. Новодвинска, где в марте была зафиксирована максимальная концентрация ПАУ во взвеси снега (Немировская, 2013). Видимо, при небольших глубинах полиарены при таянии снега попадают с взвесью в донные осадки без существенных изменений, то есть скорость осаждения превышает скорость трансформации.

Подробное исследование стойких органических загрязняющих веществ в осадках Белого моря показало, что повышенные их концентрации во время летней межени тяготеют к кутовой части Кандалакшского и Двинского заливов (Monitoring..., 2011). Содержание бенз(а)пирена согласно классификации соответствует II классу, как незначительное (< 420 нг/г), в то время как концентрации бензфлуорантена, индопирена и бензперилена в отдельных случаях соответствовали IV классу — опасному загрязнению (700–4800 нг/г). Содержание других ПАУ соответствовало I и II классам, за исключением БПЛ в осадках Двинского залива. Согласно общей картине уровни ПАУ свидетельствовали в основном о незначительном загрязнении донных осадков.

Наши данные совпадают с результатами, полученными при анализе донных осадков арктических морей (Карского, Баренцева, Белого и др.) (АМАР, 2007), которые установили, что с 1990 г. не произошло значительных изменений в содержании и составе УВ. При современных концентрациях нефтяных УВ и наиболее токсичных ПАУ в морских водах биологические эффекты отсутствуют либо проявляются в форме первичных (в основном обратимых) физико-биохимических реакций.

## ВЫВОДЫ

Распределение УВ в районе геохимического барьера р. Северная Двина – Двинский залив подчиняется закономерностям маргинального фильтра. Загрязнения, выносимые реками, оседают в основном в области маргинальных фильтров и не попадают в открытые морские акватории. Очевидно, поступление нефтяных и пирогенных УВ

формирует повышенный углеводородный уровень в донных осадках и в основном в приустьевых акваториях.

Во время половодья происходило увеличение концентрации УВ в воде и донных осадках по сравнению с летней меженью. Содержание УВв изменялось в интервале 192–565, УВр — 12,3–153 мкг/л. В этот период в речную воду переходят накопленные в снеге и льдах большое количество органических соединений природного и антропогенного происхождения. Несмотря на то, что УВ содержались преимущественно во взвеси, их распределение не зависит от общего количества взвешенного материала, что, скорее всего, вызвано локальным поступлением антропогенных соединений.

В донных осадках во время половодья концентрации УВ в среднем 105,7 мкг/г соответствовали их содержанию в акваториях с постоянным поступлением загрязняющих веществ. Концентрации и состав УВ зависят от интенсивности половодья. В зонах с повышенной седиментацией происходит погребение донных осадков слоем поступающих новых, что приводит к уменьшению их концентраций.

На содержание и состав ПАУ в донных осадках оказывает влияние поступление не только с нефтяным загрязнением, но и из атмосферы. Из-за большей устойчивости полиаренов, по сравнению с алканами, в их составе во время половодья преобладали нефтяные и пирогенные УВ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 14–05–00223), Совета по грантам Президента РФ и государственной поддержке ведущих научных школ (НШ-618.2012.5), программы 3 фундаментальных исследований Президиума РАН (Биогеохимические исследования снежно-ледяного покрова, водной толщи, донных осадков, газогидратов и эмиссии метана в морях западного сектора Российской Арктики) и гос. задания 0149-2014-0038 «Геолого-геохимические исследования природных и антропогенных процессов в воде, взвесьях и донных осадках морских акваторий, в том числе в окраинных районах Мирового океана».*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бамбуляк А., Францен Б.* Транспортировка нефти из российской части Баренцева региона по состоянию на январь 2009 года. Норвегия, Тромсё, Акваплан-Нива. 2009. 97 с.
- Диагностический анализ состояния окружающей среды арктической зоны Российской Федерации (расширенное резюме). М.: Научн. мир, 2011. 124 с.
- Елисов В.В.* Оценка объемов водных масс Белого моря // Метеорология и гидрология. 1999. № 9. С. 78–85.
- Израэль Ю.А., Цыбань А.В.* Антропогенная экология океана. М.: Флинта. Наука, 2009. 529 с.
- Ильинский В.В., Семененко М.Н.* Распространение и активность углеводородоокисляющих бактерий в Карском и Белом морях. Опыт системных океанологических исследований в Арктике. М.: Научн. мир, 2001. С. 364–375.
- Кравчишина М.Д.* Взвешенное вещество Белого моря и его гранулометрический состав. М.: Науч. мир, 2009. 264 с.
- Лисицын А.П.* Процессы в водосборе Белого моря: подготовка, транспортировка и отложение осадочного материала, потоки вещества, концепция «живого водосбора» // Система Белого моря. Т. 1. М.: Научн. мир, 2010. С. 353–445.
- Лисицын А.П.* Современные представления об осадкообразовании в океанах и морях. Океан как природный самописец взаимодействия геосфер земли // Мировой океан Т. 2. М.: Научн. мир, 2014. С. 331–571.

- Люцарев С.В.* Определение органического углерода в морских донных отложениях методом сухого сжигания // *Океанология*. 1986. Т. 26. Вып. 4. С. 704–708.
- Михайлов В.Н.* Устья российских рек и прилегающих стран: прошлое, настоящее и будущее. М.: ГЕОС, 1997. 413 с.
- Немировская И.А.* Углеводороды в воде, взвешях, сестоне и донных осадках Белого моря в конце летнего периода // *Вод. ресурсы*. 2009. Т. 36. № 1. С. 68–79.
- Немировская И.А.* Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М.: Научн. мир, 2013. 432 с.
- Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А.* Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 224 с.
- Руководство по методам анализа морских вод. РД 52.10. 243-92 / Под ред. С.Г.Орадовского. СПб.: Гидрометеиздат, 1993. 264 с.
- AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme). AMAP Assessment 2002: Persistent organic pollution in the Arctic. Oslo: AMAP, 2007. 87 p.
- Corner E.D.* Pollution studies with marine plankton. Part 1 // *Advances in marine biology*. 1978. Vol. 15. P. 289–380.
- Dushkova D., Evseev A.* Analisis of technogenic impact on geosystems of the European Russian North // *Arctic and North*. 2011. № 4. P. 1–30.
- Jeng W. L* Higher plant n-alkane average chain length as an indicator of petrogenic hydrocarbons contamination in marine sediments // *Mar. Chem*. 2006. Vol. 102. № 3–4. P. 242–251.
- Monitoring of hazardous substances in the White Sea and Pechora Sea: harmonisation with OSPAR's Coordinated Environmental Monitoring Programme (CEMP). Tromsø: Akvaplan-niva, 2011. 71 p.
- Readman J.W., Fillmann G., Tolosa I.* Petroleum and PAH contamination of the Black Sea // *Mar. Poll. Bull.* 2002. Vol. 44. P. 48–62.
- Tolosa I., Mora S., Sheikholeslami M.R et al.* Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments // *Mar. Pol. Bul.* 2004. Vol. 48. P. 44–60.
- Wang Z., Fingas M.F.* Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques // *Mar. Pol. Bul.* 2003. Vol. 47. № 3. P. 423–452.

*I.A. NEMIROVSKAY, A.V. TRAVKINA, I.P. TRUBKIN*

## **HYDROCARBONS IN WATER AND BOTTOM SEDIMENTS OF THE WHITE SEA**

The data of long-term studies of hydrocarbons (aliphatic and polycyclic aromatic) in water and bottom sediments of the White Sea were presented. The content of hydrocarbons in water corresponds to their level in other Arctic seas. Geochemical barrier between the Northern Dvina River and Dvina Bay mostly prevents the penetration of pollution into the White Sea serving as a marginal filter). During the flood a lot of pollutants enter the Northern Dvina River. It leads to increase the concentration of hydrocarbons in water and bottom sediments of the river's mouth. However, despite the low spring temperatures, the transformation of aliphatic hydrocarbons takes place so rapidly, that terrigenous alkanes dominate in the bottom sediments. Oil and pyrogenic compounds are observed in a more stable composition of polycyclic aromatic hydrocarbons.

*Keywords:* oil, hydrocarbons, snow-ice covered, particulate matter, bottom sediments.

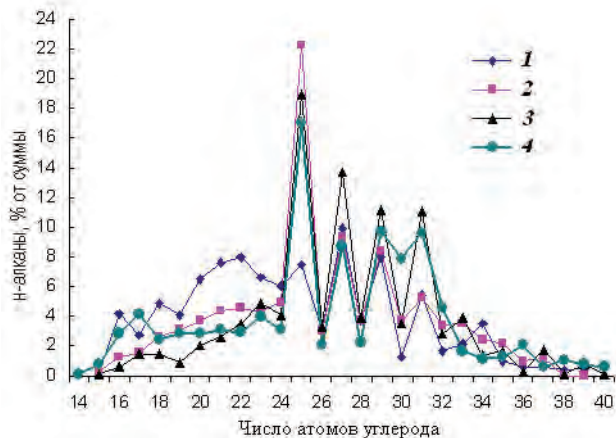


Рис. 5. Состав н-алканов донных осадков различных районов дельты Северной Двины во время половодья: 1 — ст. 19, район слива вод ЦБК; 2 — ст. 45, Двинский залив; 3 — ст. 53, протока Маймакса; 4 — ст. 55, Чижовский рейд.