

ТРАНСФОРМАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЗОНЕ РЕКА – МОРЕ В АРКТИКЕ

д-р. геол.- минерал. наук И.А. НЕМИРОВСКАЯ¹, мл. науч. сотр. З.Ю. РЕДЖЕПОВА¹,
д-р. физ.-мат. наук И.П. ТРУБКИН²

¹ — Институт океанологии им. П.П.Шириова РАН (ИО РАН), г. Москва,
e-mail: nemir@ocean.ru

² — Всероссийский научно-исследовательский институт охраны природы, г. Москва

Проведено изучение углеводородов (алифатических и полициклических ароматических) в воде и донных осадках на геохимическом барьере река (Северная Двина, Обь, Енисей и Лена) – море. Установлено, что при смешении речных вод с морскими происходит резкое снижение концентраций и выпадение антропогенных углеводородов, а также взвеси и других органических соединений. В пелагические морские районы поступают сравнительно чистые воды. Несмотря на низкие арктические температуры, трансформация антропогенных углеводородов происходит настолько быстро, что в основном в воде и донных осадках доминируют природные соединения.

Ключевые слова: углеводороды, река, море, Арктика, взвесь, донные осадки, геохимический барьер.

ВВЕДЕНИЕ

Воды окраинных арктических морей Баренцево, Печорское, Карское, Лаптевых, Восточно-Сибирское можно отнести к эстуарно-шельфовым районам. Они находятся под влиянием рек Оби, Енисея, Лены, Печоры и др. Речной сток для Белого моря также имеет первостепенное значение. До последнего времени считалось, что решающий вклад в суммарное поступление нефтяных углеводородов (УВ) в моря Арктики принадлежит речному стоку, благодаря которому потоки нефти могут исчисляться десятками и сотнями тысяч тонн в год (Диагностический анализ, 2012; Evseev et al., 2000).

По модели, предложенной академиком А.П.Лисицыным, барьер река–море состоит из двух основных частей, принципиально различающихся по их функциям: абиотическая часть, прилегающая к речному устью, и биотическая, расположенная у морского края зоны смешения (Гордеев, 2012; Лисицын, 1994, 2014). Абиотическая часть в свою очередь состоит из двух частей: гравитационной зоны, где происходит осаждение песчано-алевритовых фракций, и физико-химической зоны, где происходит захват коллоидов и растворенных соединений (зона флоккуляции и коагуляции). Эти зоны характеризуются высокой мутностью вод и затрудненным фотосинтезом. После осаждения различных соединений с просветлением воды происходит развитие фитопланктона и возникает биологическая зона (ассимиляция и трансформация растворенных веществ минерального и органического состава) — «фитопланктонный насос» (Лисицын, 1994).

С целью изучения трансформации УВ в геохимической фронтальной зоне река–море проведено изучение алифатических (АУВ) и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) во взвеси и донных осадках в сопоставлении с содержанием взвеси и органических соединений (ОС) — $C_{\text{орг}}$, хлорофилла (хл *a*), липидов — в устьевых областях Северной Двины, Оби, Енисея и Лены.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Взвесь для определения ОС выделяли из проб поверхностной воды на предварительно прокаленные при 450 °С стекловолоконистые фильтры GF/F (0,7 мкм). Кроме того, для определения количества взвеси ее выделяли методом мембранной фильтрации на предварительно отмытые (4 % особо чистой соляной кислотой) поликарбонатные ядерные фильтры (0,45 мкм) под вакуумом при 0,4 атм. Пробы донных осадков отбирали дночерпателем «Океан».

Для экстракции липидов (суммарная экстрагированная фракция) из воды, взвеси и донных осадков использовали метиленхлорид. Для предотвращения разложения УВ их экстрагировали сразу после отбора проб, или пробы замораживали при –18 °С. Отдельные углеводородные фракции выделяли гексаном методом колоночной хроматографии на силикагеле. Концентрацию липидов (до колоночной хроматографии на силикагеле) и АУВ (после колоночной хроматографии на силикагеле) определяли ИК-методом (Методические указания..., 1996) на приборе IRAffinity-1 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).

Содержание и состав ПАУ определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографе «LC-20 Prominence» (Shimadzu); колонка — «Envirosep PP» при температуре термостата 40 °С; в градиентном режиме (от 50 % объемной доли ацетонитрила в воде до 90%); скорость потока элюента — 1 см³/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, МнН — 1-метилнафталин, АСНФ — аценафтен, Флуор — флуорен, Ф — фенантрен, АН — антрацен, ФЛ — флуорантен, П — пирен, БаН — бенз(а)антрацен, ХР — хризен, БеП — бенз(е)пирен, 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 и донных осадков проводили методом сухого сожжения на анализаторе АН-7529 (Люцарев, 1986). Фильтр (или его часть) или навеску осадка 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 %.

Определение концентрации хлорофилла *a* (хл *a*) проводили флуориметрическим методом на предварительно откалиброванном флуориметре Trilogy (модель 1.1) фирмы Turner Designs (США). Чувствительность по хлорофиллу 0,02–100 мкг/л. Для выделения хл *a* фильтры помещали в 90 % ацетон и экстрагировали при $t = +4$ °С в темноте в течение 12–16 ч (Arar, Collins, 1997). Для коррекции концентрации хл *a* с учетом феопигмента экстракт подкисляли 1н HCl и снова определяли интенсивность флуоресценции.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В сентябре 2011 г. в поверхностных водах по маршруту движения судна (59-й рейс НИС «Академик Мстислав Келдыш») был сделан разрез от Архангельска до северной части Карского моря (рис. 1). Наиболее высокий диапазон концентраций АУВ, как в растворенной форме, так и во взвеси, приурочен к устьевым областям рек, с удалением в пелагиаль их содержание резко снижалось.

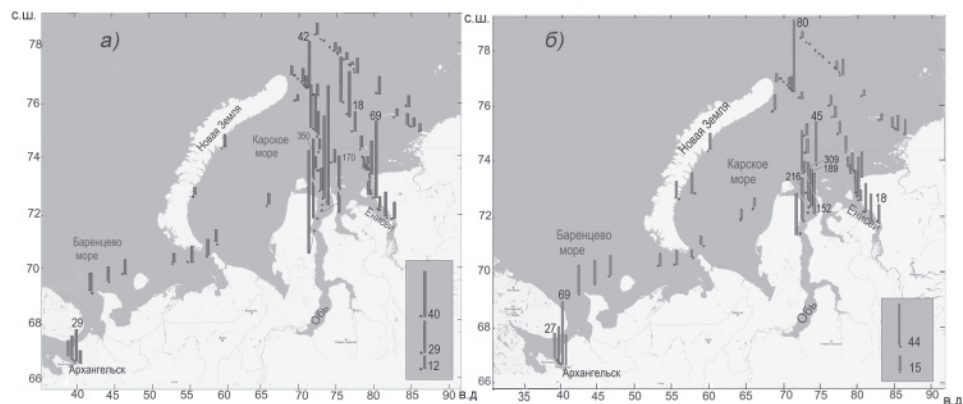


Рис. 1. Распределение алифатических УВ (мкг/л) во взвешенной (а) и растворенной (б) формах в поверхностных водах по маршруту 59-го рейса НИС «Академик Мстислав Келдыш» (сентябрь 2011 г.); для сравнения приведено распределение УВ в устье Оби в сентябре 2007 г.

Река Северная Двина – Белое море

В устье Северной Двины концентрации АУВ в межень 2011 г. в поверхностных водах изменялись для растворенной и взвешенной форм в 2,3–2,5 раз (рис. 1, табл. 1). Уменьшение концентраций АУВ происходило с ростом солёности. В конце августа 2015 г. разрез от п. Архангельск в Карское море повторили (63-й рейс НИС «Академик Мстислав Келдыш»). Разница в концентрациях АУВ между водами Северной Двины и Белым морем была еще больше: 162–18 мкг/л (рис. 2). При смешении речных вод с

Таблица 1

Содержание липидов и алифатических углеводов (мкг/л)
в поверхностных водах на границе река–море

Местоположение / год	Форма миграции	n	Липиды			АУВ		
			Мин.	Макс.	Средн.	Мин.	Макс.	Средн.
Северодвинский разрез / 2011	Раств.	5	24,6	50,3	31,0	11,7	28,9	17,0
	Взвеш.	5	65,4	155,7	87,4	30,2	69,2	37,6
Северодвинский разрез / 2014	Взвеш.	3	26,5	63,5	–	11,9	33,2	–
Северодвинский разрез / 2015	Взвеш.	10	44,9	220,0	121,5	29,4	161,6	91,6
Обский разрез / 2007	Раств.	11	35,9	748,2	169,2	6,0	291,1	77,7
	Взвеш.	11	24,8	427,1	182,3	9,7	310,1	101,0
Енисейский разрез / 2011	Раств.	15	21,6	133,8	40,2	4,8	69,0	17,6
	Взвеш.	14	21,7	236,5	83,3	7,3	49,1	20,1
Ленский разрез / 2015	Взвеш.	14	17,6	71,2	40,2	4,4	42,7	13,9

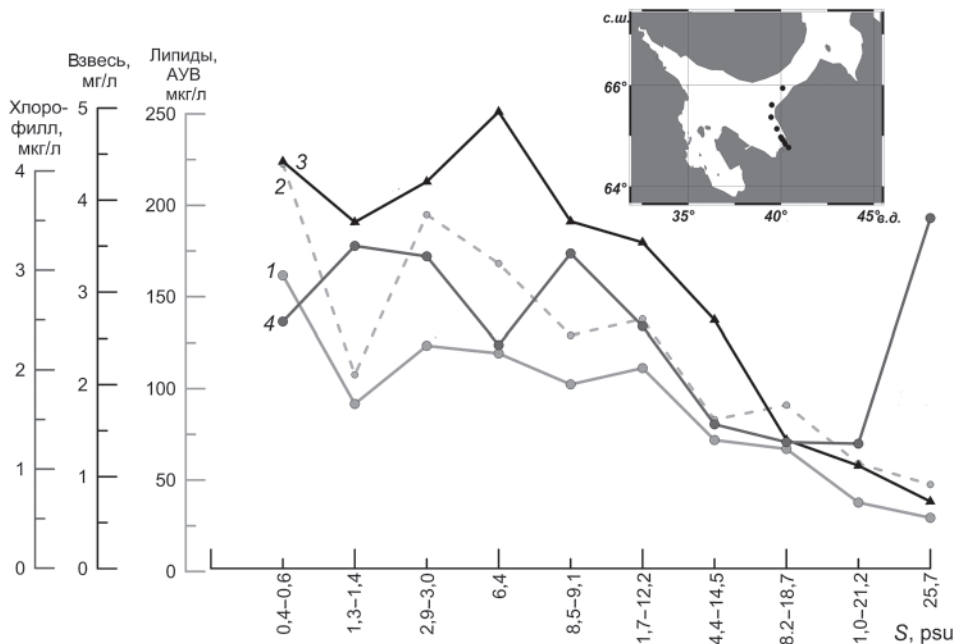


Рис. 2. Изменение концентраций АУВ (1), липидов (2), взвеси (3) и хл *a* (4) в устье Сев. Двины в августе 2015 г. (на вставке расположение станций).

морскими с увеличением солености происходило не совсем равномерное уменьшение концентраций АУВ, так же как липидов и взвеси. Поэтому наблюдается корреляция между этими параметрами: $r(\text{лип-АУВ}) = 0,98$, $r(\text{взвесь-АУВ}) = 0,87$. При изменении солености от 0,4 до 1,4 psu (в гравитационной области маргинального фильтра) количество АУВ уменьшалось в 1,8 раз. В физико-химической области в процессах флокуляции и коагуляции происходило дальнейшее снижение концентраций ОС.

Только в открытых водах Баренцева моря концентрации АУВ достигли фоновых значений 10 мкг/л, что совпало с данными, полученными осенью 2014 г. (разрез Северная Двина – п. Калининград через Баренцево, Норвежское, в Балтийское море). Содержание АУВ понижалось к северной части Баренцева моря до 9,4 мкг/л синхронно с взвесью и хл *a*. С просветлением воды в мористой части разреза улучшалась ее освещенность, что приводило к увеличению концентраций хл *a* (рис. 2).

Осенью 2015 г. в поверхностных водах доля АУВ в составе липидов колебалась от 64 до 89 %, а в открытых водах Белого моря составляла всего 14 %. Повышенная концентрация АУВ в составе липидов может косвенно свидетельствовать о загрязнении вод Северной Двины нефтепродуктами. Ранее в составе АУВ нефтяные алканы были обнаружены только в речных водах Северной Двины (Немировская и др., 2015). Однако уже в кутовой части Двинского залива в районе о. Мудьюг в составе алканов доминировали высокомолекулярные АУВ, что указывало на их природный биогенный генезис.

В 2015 г. в устье Северной Двины был также проведен отбор проб в мае (паводок) и в начале августа (межень). Во время весеннего паводка, когда в воды реки попадают загрязнения, накопленные за зиму, концентрации как взвеси, так и органических

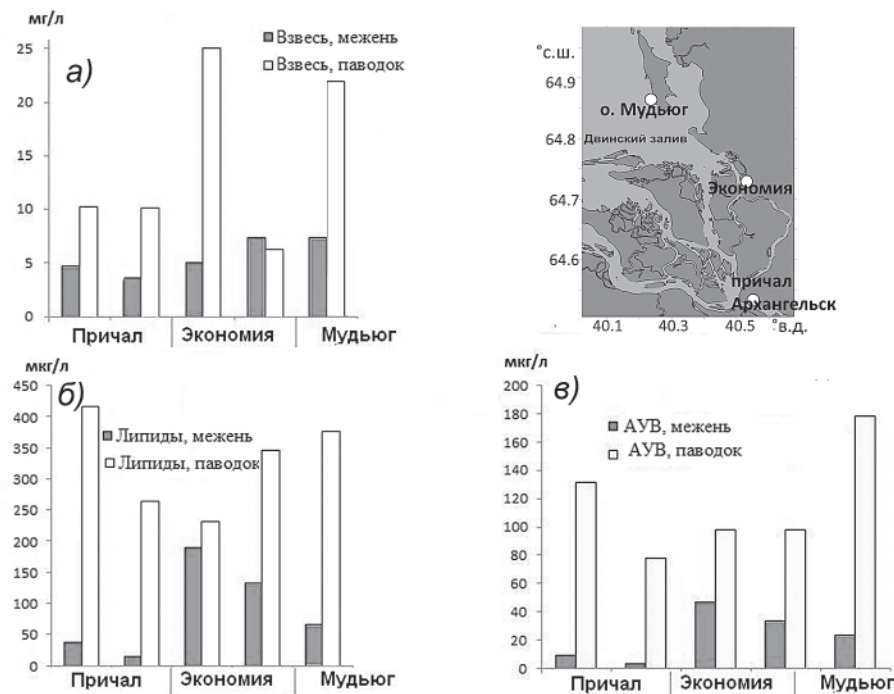


Рис. 3. Изменчивость концентраций взвеси (а), липидов (б) и АУВ (в) в устье Северной Двины во время паводка и межени в 2015 г. (на вставке расположение станций отбора проб).

соединений во взвеси, оказались более высокими, чем во время межени (рис. 3). На станциях в черте г. Архангельска, так же, как на разрезе Северная Двина – Белое море, увеличивалась доля АУВ в составе липидов и в пересчете на воздушно-сухую взвесь (> 50 мкг/мг взвеси). Из-за малой интенсивности паводка весной 2015 г. содержание АУВ было ниже по сравнению с весной 2005 и 2007 гг., когда концентрации АУВ в рукавах Северной Двины превышали 400 мкг/л (Немировская и др., 2015). Однако даже при незначительном росте солёности в сорбционной физико-химической зоне маргинального фильтра в процессе коагуляции и флокуляции происходит переход растворенных форм ОС во взвешенные. Поэтому в районе о. Мудьюг содержание АУВ было выше, чем в центре Архангельска в районе городского причала и в порту Экономика (рис. 3).

Река Обь – Карское море

В устьевой области р. Оби наиболее подробные исследования проводили в 2007 г. во время отлива. В поверхностных водах концентрации АУВ_р (в растворенной форме) изменялись от 6 до 291 мкг/л, а для АУВ_в (во взвешенной форме) от 10 до 309 мкг/л (табл. 1). Флуктуации в содержании АУВ наиболее значительны в диапазоне солёности 0,05–9,3 psu (рис. 4), что соответствует летнему состоянию маргинального фильтра арктических морей (Лисицын, 1994). В Обской губе липиды и АУВ в поверхностных водах преимущественно содержались в растворенной форме. Далее по разрезу происходило увеличение концентраций как растворенных, так и взвешенных форм ОС. В интервале солёности 0,05–0,6 psu отношение АУВ_р/АУВ_в изменялось от

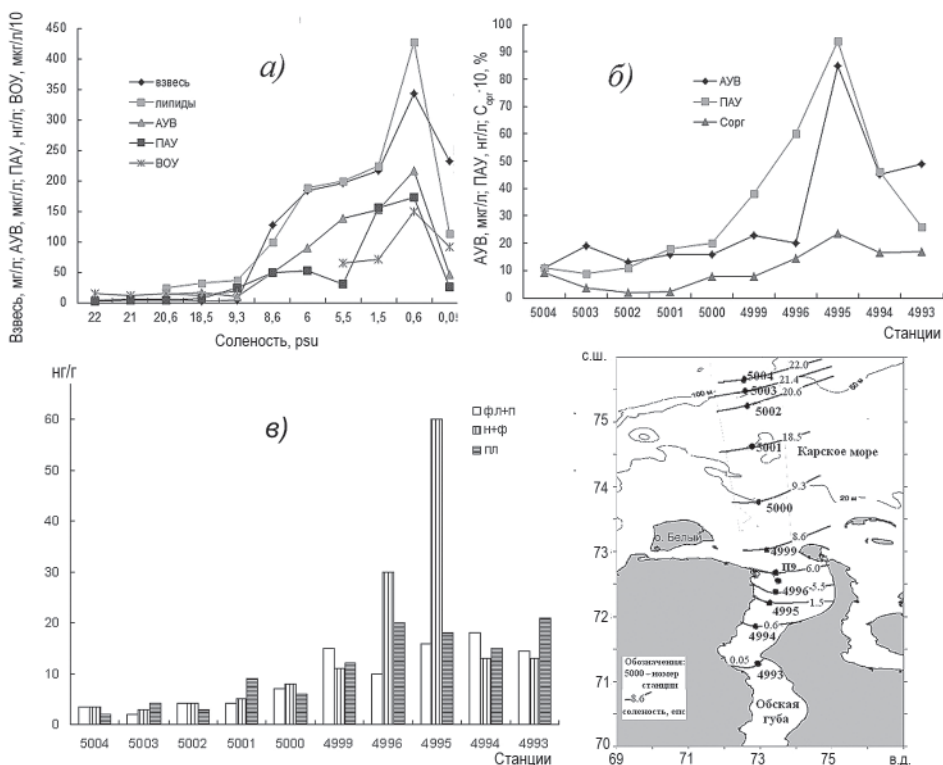


Рис. 4. Распределение на границе р. Обь – Карское море: *а* — органических соединений во взвеси поверхностных вод, *б* — в поверхностном слое донных осадков, *в* — индивидуальных полиаренов и маркеров в их составе в донных осадках. На врезке — расположение станций.

Таблица 2

Содержание органических соединений в поверхностных водах во взвеси на разрезе Обская губа – Карское море

Номер станции	S , psu	Взвесь*, мг/л	Липиды, мкг/л	АУВ, мкг/л	АУВ взвеси, мкг/мг	АУВ ВОУ**, мкг/мг	АУВ _р /АУВ _в	ПАУ, нг/л	ПАУ взвеси, нг/мг
4993	0,05	231,3	112,7	45,7	1,98	49,7	1,65	2,5	109,4
4994	0,6	343,7	427,0	215,9	6,28	145,0	1,35	17,2	500,4
4995	1,5	217,0	224,2	151,6	6,99	214,8	0,94	15,5	713,4
4996	5,5	196,0	279,1	189,4	9,66	291,4	0,48	3,0	154,1
П-9	6	183,0	200,1	130,5	16,88	—	0,18	5,2	284,2
П-10	8,6	128,0	189,4	90,8	9,59	—	0,53	5,0	387,5
5000	9,3	4,0	36,8	9,70	24,25	49,0	0,74	2,5	6175,0
5001	18,5	3,1	31,5	15,9	51,38	135,3	0,42	2,7	2387,1
5002	20,6	5,6	24,8	12,5	22,39	83,5	0,48	0,7	767,9
5003	21	5,5	35,9	20,6	37,45	170,0	1,01	0,4	763,6
5004	21	4,3	40,3	21,4	49,8	142,5	1,29	0,4	720,9

Примечания: * — данные М.Д. Кравчишиной, ** — данные Н.А. Беляева.

1,65 до 1,35 (табл. 2). Стратификация вод в этом районе незначительна, так как в начале разреза, вплоть до $72,4^\circ$ с.ш., величины придонной и поверхностной солености практически совпадали. Однако в придонных водах содержание АУВ_в увеличивалось с увеличением солености ($АУВ_р/АУВ_в = 0,56-0,32$), очевидно, из-за поступления АУВ_в из донных осадков (влияние нефелоидных придонных течений). Содержание АУВ_в в придонной воде, отобранной из трубки Неймисто, превышало здесь 700 мкг/л.

На этом разрезе содержание ПАУ также уменьшалось при переходе от речных к морским водам (табл. 2). Максимум концентраций ПАУ, так же, как и АУВ, наблюдался при солености 1,5 psu (рис. 4а). Однако в более соленых водах максимумы в распределении ПАУ выражены в меньшей степени. Связано это, очевидно, с различной природой и сорбционными способностями этих углеводородных классов, зависящих от их физико-химических свойств и способностью к межмолекулярным и сорбционным взаимодействиям: АУВ образуются в процессах биосинтеза, а также поступают в водоемы с нефтяным загрязнением (Немировская, 2013; Tolosa et al., 2004). Вопрос о биогенном синтезе полиаренов остается пока дискуссионным, и считается, что основные источники ПАУ — пиролитические процессы (Dahle et al., 2003; Fernandes, Sicre, 1999, 2000). Гидрофобные АУВ преимущественно сорбируются взвесью, а более гидрофильные полиарены, при доминировании в их составе 3–4-кольчатых соединений, переходят в растворенную форму. Однако так же, как для АУВ, концентрация взвеси остается контролирующим фактором при распределении ПАУ: $r(\text{взвесь} - \text{ПАУ}) = 0,77$ ($n = 9$), и между распределением этих углеводородных классов в поверхностных водах существует зависимость. В то же время в пересчете на мг взвеси максимальное содержание установлено на мористых станциях, т.е. убыль концентраций полиаренов происходит в меньшей степени по сравнению с взвесью. В составе ПАУ доминировал фенантрен, образующийся в природных процессах. В Обской губе значительна доля перилена, также имеющего биогенное происхождение (Ровинский и др., 1988; Venkatesan, 1988). К минорным компонентам в составе ПАУ воды и фильтрационной взвеси относится бенз(а)пирен, обладающий канцерогенными и мутагенными свойствами.

В донных осадках на разрезе Обская губа – Карское море (рис. 4б) в кутовой части мелководные осадки состояли из черных (станция 4993) и мелкоалевритовых илов (станции 4995–5000), а крупные алевриты и среднезернистые пески были отмечены на периферийных станциях (станции 5001 и 5002 соответственно). Только на глубоководной станции 5004 были обнаружены алевритопелитовые илы. Изменчивость содержания ОС в поверхностном слое осадков на разрезе довольно высокая: для $C_{орг}$ — от 0,20 до 2,36 %, для АУВ — от 3,7 до 42,4 мкг/г (0,04 — 0,21% от $C_{орг}$), для ПАУ — от 11 до 94 нг/г ($0,12 - 0,84 \cdot 10^{-3}$ % от $C_{орг}$). Максимумы ОС приурочены к станции 4995 (рис. 4б), находящейся в физико-химической области маргинального фильтра, в зоне лавинной седиментации. Здесь с изменением заряда коллоидных частиц ($S = 1,5$ psu) происходит переход взвешенных форм ОС (максимум их концентраций, рис. 4а) в нижележащие воды и осадок. Эти результаты совпадают с данными, полученным ранее, где содержание ОС в донных осадках неравномерно уменьшалось на разрезе Обская губа – Карское море (Петрова и др., 2010; Dahle et al., 2003; Fernandes, Sicre, 2000). В кутовой части Обской губы доля АУВ в составе ОБ понижена по сравнению с мористой частью разреза, и на станции 4995 составила всего 0,12 и $0,40 \cdot 10^{-3}$ % для АУВ и ПАУ соответственно. Поэтому в осаждающемся

ОВ УВ можно отнести к минорным компонентам. Если на станции 4995 содержание АУВ составило 1,8 мкг/мг $C_{орг}$, а ПАУ — 1,5 нг/мг $C_{орг}$, то на станции 5002 их концентрации увеличивались до 2,7 мкг/мг и 5,5 нг/мг соответственно. За пределами маргинального фильтра в пелагических осадках доля АУВ вновь снижалась до 0,05 и $0,12 \cdot 10^{-3} \%$ в составе $C_{орг}$ для АУВ и ПАУ соответственно.

Между концентрациями $C_{орг}$ и УВ установлены зависимости с высокими коэффициентами корреляции: $r(\text{АУВ} - \text{ПАУ}) = 0,75$; $r(\text{АУВ} - C_{орг}) = 0,87$; $r(\text{ПАУ} - C_{орг}) = 0,81$ ($n = 10$). Слабее связи между литологическим типом осадков, который определяется их влажностью (Вл.) и ОС: $r(\text{Вл.} - C_{орг}) = 0,76$; $r(\text{Вл.} - \text{АУВ}) = 0,51$; $r(\text{Вл.} - \text{ПАУ}) = 0,57$. Поэтому, концентрации ОС определялись не только вещественным составом осадков, но и процессами в маргинальном фильтре р. Оби. Некоторое увеличение концентраций на станции 5003 может быть обусловлено как изменением гранулометрического типа осадка, так и сорбцией УВ в биологической части маргинального фильтра.

В составе ПАУ поверхностного слоя осадков Карского моря доминирует фенантрен, на долю которого приходится от 65 % в Обской губе до 98 % в осадках Карского моря (рис. 4е). Этот арен в относительно чистых районах образуется при трансформации ОВ в процессах диагенеза в осадках богатых гумусом (репер гумусоаккумулятивного процесса) или при дегидрировании стероидов микроорганизмами (Fernandes, Sicre, 1999; Venkatesan, 1988). В кутовой части Обской губы (станция 4995) к доминирующим соединениям относится нафталин (25 % от суммы ПАУ). Здесь отношение нафталин/фенантрен > 1 , что может свидетельствовать о присутствии нефтяных полиаренов (АМАР, 2007; Tolosa et al., 2004). В осадках станции 4995 повышается также доля флуорантена и пирена (64 % от суммы ПАУ), что при довольно низком отношении флуорантен/пирен (0,6) может указывать на присутствие пирогенных соединений. Преобладание антропогенных полиаренов над природными сказывается также в сравнительно низкой для эстуарной зоны ($< 20 \%$) доли перилена, который обычно маркирует терригенное ОВ (Ровинский и др., 1988; Tolosa et al., 2004). Максимальная доля перилена (50 %) приурочена к осадкам станции 4996 с максимальным значением Eh (+476) по всему разрезу (Розанов, 2015). Смена окислительно-восстановительных условий осадконакопления отражается на образовании этого полиарена в осадках. Наиболее вероятный источник перилена — разложившиеся продукты торфа, которые транспортирует р. Обь (Fernandes, Sicre, 1999).

В толще осадков на разрезе Обская губа – Карское море происходит синхронное уменьшение концентраций ОС (значения коэффициента корреляции колебались в интервале 0,54–0,94). На станции 4993 черный сапропелевый ил лишь незначительно уплотнялся с глубиной (слой 0–35 см); исследуемые параметры изменялись: Вл. — от 71 до 64,5, АУВ от 25 до 17 мкг/г, $C_{орг}$ — от 1,68 до 1,72 %. Значения Eh в толще осадков оставались постоянными — +20 мВ. Однако уже на станции 4995 в области лавинной седиментации содержание АУВ в слое 0–14 см уменьшалось почти в 3 раза (от 42,4 до 14,9 мкг/г) с минимумом (11 мкг/г) в слое 2–4 см, где наблюдался переход от окисленных к восстановленным осадкам.

Река Енисей – Карское море

На разрезе Енисей – Карское море в поверхностных водах соленость воды изменялась от 0,069 до 27,927 psu. На самой южной станции вода была близка к речной, а на самой северной — ближе к солености открытых вод Карского моря. Отношение $УВ_v / УВ_p$ уменьшалось от южной части разреза к северной от 1,3 до 0,2. Примеча-

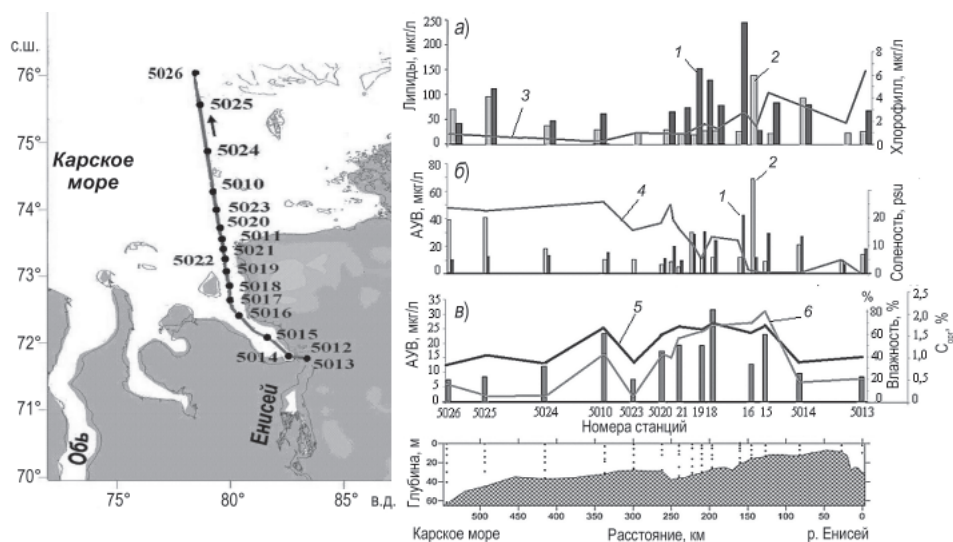


Рис. 5. Распределение концентраций различных соединений (а) и (б) в поверхностных водах и в донных осадках (в): 1 — липиды и АУВ во взвешенной форме; 2 — липиды и АУВ в растворенной форме; 3 — хл *a*; 4 — соленость; 5 — влажность; 6 — $C_{орг}$. На врезке — расположение станций.

тельно, что концентрации растворенных ОС, выносимых рекой, даже ниже, чем на мористых станциях (рис. 5а, б). Это отличает устьевую область Енисея от Северной Двины и Оби — арктических рек, протекающих по почвам, богатым гумусом. В центральной части разреза на станциях 5014–5021 в диапазоне солености 2,3–4,3 psu в физико-химической зоне маргинального фильтра увеличивалось содержание липидов и АУВ, особенно во взвешенной форме (до 30,6 мг/мг взвеси). Здесь наблюдались повышенные концентрации АУВ и в донных осадках (рис. 5в). Приливно-отливные явления в водах разреза приводят к дополнительной изменчивости всех показателей. Поэтому не происходило плавного уменьшения отношения AUV_B/AUV_p с увеличением солености, как в Обской губе. Максимум отношения AUV_B/AUV_p приурочен к станции 5021 — 4,67, с высокой концентрацией взвеси — 1,04 мг/л.

Далее по разрезу в сторону моря с ростом солености концентрации ОС во взвеси снижались. В биологической части маргинального фильтра (станции 5010, 5024–5026), где концентрация хл *a* возрастала в 2 раза от 0,482 до 0,995 (Demidov et al., 2014), содержание AUV_B изменялось от 9,7 до 58,6 мг/л. Последнее обусловлено изменением количества самой взвеси до 1,27 мг/л. Новообразование ОС за счет биоассимиляции углерода в устье Енисея отмечали и ранее по изотопному составу ^{13}C (Галимов и др., 2006).

В составе взвеси во всех пробах доминировали низкомолекулярные автохтонные гомологи. Отношение $\sum(C_{12} + C_{24})/\sum(C_{25} + C_{35})$ превышало единицу с максимумом в биологической части маргинального фильтра. Разложение алканов микроорганизмами отражают значения CPI (индекс нечетности, отношение нечетных к четным гомологам), которые в низкомолекулярной области ниже (0,86–0,88), чем в высокомолекулярной (1,0–1,50). В воде и фильтрационной взвеси значения CPI для высокомолекулярных алканов обычно близки к единице (Немировская, 2013), так же, как и для нефтяных алканов. Поступление терригенного ОВ приводит к увеличению

значений СРІ, поэтому максимум этой величины в поверхностных водах (1,5) установлен в физико-химической зоне маргинального фильтра.

Концентрации ПАУ в поверхностных водах также снижались при переходе от устья Енисея к открытым водам в диапазоне 4,3–2,24 нг/л. В их составе, как и в устье Оби, доминировал фенантрен, образующийся в природных процессах; значительна доля перилена (особенно в физико-химической зоне), имеющего также биогенное происхождение. Поступление загрязняющих веществ сказывается на изменении доли бенз(а)пирена, которая уменьшалась в зонах маргинального фильтра в последовательности (%): гравитационная (13) > физико-химическая (5) > биологическая (0,4). Низкое содержание полиаренов во взвеси обусловлено большой скоростью течения речных вод и разбавлением речных вод морскими (Fernandes, Sicre, 2000).

Донные осадки на разрезе Енисей – Карское море представлены на поверхности окисленными коричневыми, а с глубиной восстановленными зеленовато-серыми алевропелитами с примесью песка. В некоторых случаях были отмечены «корки» ледового разноса (до 5×3×6 мм). Низкое содержание АУВ как в пересчете на сухую массу (максимально 36,8 мкг/г, станция 5018, горизонт 3–17 см), так и в составе $C_{\text{орг}}$ (0,88%, станция 5013, горизонт 19–30 см) согласуется с более ранними данными (Немировская, 2013; Fernandes, Sicre, 2000). В поверхностном слое осадков их концентрации были довольно низкими и колебались в интервале 7,3–31,7 мкг/г, а $C_{\text{орг}}$ — 0,123–1,814 % (табл. 3). Распределение ОВ в большей степени, по сравнению с АУВ, зависит от гранулометрического типа осадка. Подтверждает это предположение симбатное распределение $C_{\text{орг}}$ в осадках с их влажностью: $r(C_{\text{орг}} - \text{Вл.}) = 0,83$. Ниже коэффициенты корреляции между этими параметрами и УВ: $r(C_{\text{орг}} - \text{АУВ}) = 0,47$ и $r(\text{Вл.} - \text{АУВ}) = 0,44$, что обусловлено скоростью утилизации или синтеза вещества в процессе метаболизма морской экосистемы (Агатова и др., 2012). Аккумуляция УВ в донных осадках, так же как и в поверхностных водах, происходило в физико-химической области маргинального фильтра, где их концентрации достигали в поверхностном слое 32 мкг/г (станция 5018, рис. 5в). На конечных станциях разреза

Таблица 3

Содержание органических соединений в поверхностном слое донных осадков

Номера станций	Разрез	АУВ, мкг/г		$C_{\text{орг}}$, %		Влажность, %	
		интервал	среднее	интервал	среднее	интервал	среднее
2007 г.							
4993–5004	Обский	3,7–42,4	13,65	0,21–2,36	1,01	21,5–85,6	57,03
5946–4960	Ямальский	4,6–76,6	45,8	0,01–2,36	0,75	23,4–76,6	48,1
2011 г.							
5010–5026	Енисейский	7,3–31,7	15,6	0,062–0,715	0,231	35,8–68,0	53,8
5032–5042	Желоб Св. Анны	2,7–25,4	14,6	0,226–1,213	0,750	37,3–65,5	56,7
2013 г.							
1–16	Обский	7,4–22,6	12,1	0,123–1,216	0,836	27,1–69,2	53,0
2014							
803–870	Обский	6,0–45,8	19,5	0,168–1,343	0,866	19,3–62,6	41,88
2015 г.							
5215–5228	Ленский	3,2–39,9	13,8	0,35–3,05	1,15	27,1–67,5	51,2
5199–5214	Желоб Св. Анны	5,8–32,3	19,2	–	–	48,4–72,4	60,5

их содержание отличалось незначительно: 8,4–7,3 мкг/г. Распределение маркеров в составе алканов осадков показало близкий генезис УВ в различных районах моря. Преобладали соединения, генетически связанные с наземной растительностью. Доминировали нечетные гомологи C_{25} – C_{31} , *n*-алканы преобладали над изопреноидами (пристаном, фитаном). В физико-химической зоне маргинального фильтра р. Енисей величина СРІ достигла значения 4,21 (станция 5019). Напротив, в биологической зоне (станция 5026) повышена доля низкомолекулярных гомологов, среди которых доминировал алкан фитопланктона *n*- C_{17} , а значение СРІ снижалось до 2,4.

Содержание ПАУ в маргинальном фильтре Енисея в поверхностном слое осадков изменялось от 11 до 36 нг/г. Эти величины ниже полученных ранее (Dahle et al., 2003; Fernandes, Sicre, 2000), что может быть обусловлено изменчивостью стока реки. Максимум так же, как АУВ, приурочен к сорбционной, физико-химической зоне маргинального фильтра. В их составе в речных водах преобладали перилен и фенантрен: 24 % и 20 % от суммы ПАУ соответственно. Антропогенное влияние проявлялось в речных водах, где повышена доля нафталина до 12 %, маркирующего нефтяные арены, и пирена, маркирующего пирогенные ПАУ. Трансформация полиаренов приводит к увеличению доли флуорантена, и отношение ФЛ/П = 0,8.

При переходе от верхнего окисленного (0–3 см) к восстановленному слою осадков (3–17 см) концентрации $C_{орг}$ и УВ в отдельных случаях уменьшались (например, станции 5010, 5013, 5015 и др.), в других увеличивались, особенно в зоне лавинной седиментации (станции 5016–5020). Обусловлено это изменением вещественного состава и окислительной обстановки в осадочной толще (Розанов, 2015). Состав алканов в слое 3–7 см оказался «более биогенным», чем в поверхностном слое осадка, так как наблюдался максимум при *n*- C_{19} , связанный с микробальной трансформацией УВ.

Река Лена – море Лаптевых

На разрезе в устьевой области р. Лены соленость поверхностных вод изменялась от 2 до 33 psu, т.е. мы не смогли захватить «речные» воды. Тем не менее при увеличении солености от 2,65 до 9,62 psu концентрации АУВ резко уменьшались от 43 до 14 мкг/л, а потом изменялись в меньшей степени. Минимальная концентрация АУВ установлена в водах моря Лаптевых на станции 5227 — 4 мкг/л (рис. 6а). Однако эти концентрации значительно ниже полученных ранее в воде губы Буор-Хоя в районе п. Тикси — до 80 мкг/л и в открытых водах, где среднее содержание АУВ достигало 40 мкг/л (АМАР, 2007).

Распределение АУВ в поверхностных водах в основном совпадает с изменчивостью на этом разрезе концентраций липидов и хл *a*, так как между этими соединениями существуют значимые корреляции: $r(\text{АУВ} - \text{лип.}) = 0,83$; $r(\text{АУВ} - \text{хл}) = 0,50$ и $r(\text{лип.} - \text{хл}) = 0,80$ (данные по концентрациям хл *a* предоставлены А.Б. Демидовым, ИО РАН). Наличие этих связей, так же, как низкая доля АУВ в составе липидов (в среднем 25,6 %), может косвенно свидетельствовать об их природных источниках. Неравномерность в снижении концентраций изучаемых соединений в значительной степени определяется, как и в устье Енисея, приливно-отливными явлениями при отборе проб в разное время суток. Необходимо отметить, что осенью 2015 г. в открытых водах Карского моря и моря Лаптевых концентрации АУВ были даже ниже фонового содержания для открытых океанских вод — 10 мкг/л, что, скорее всего, обусловлено низкой биологической продуктивностью этих морей.

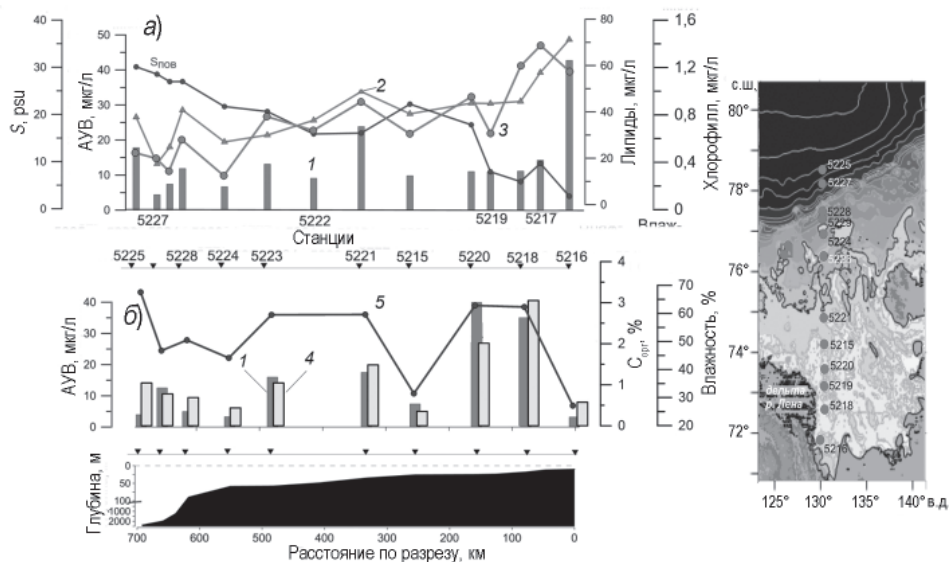


Рис. 6. Распределение на разрезе р. Лена – море Лаптевых в 2015 г.: а — в поверхностных водах во взвеси АУВ (1), липидов (2), хлорофилла (3) и солёности; б — в донных осадках АУВ (1), $C_{орг}$ (4) и влажности (5). На врезке — расположение станций отбора проб.

Распределение АУВ в донных осадках на разрезе определялось их гранулометрическим типом. Тонкие однородные пелитовые илы приурочены к углублениям рельефа (станция 5218). Поэтому существует зависимость в распределении АУВ и $C_{орг}$: $r = 0,83$. Минимальная концентрация АУВ (3,2 мкг/г) определена в песчанистом осадке, наиболее приближенном к устью Лены. При этом, несмотря на малые глубины, содержание АУВ в осадках не зависело от их концентраций в поверхностных водах. Ранее в донных осадках этого района концентрации АУВ изменялись в интервале 10–180 мкг/г. Наиболее высокое содержание было определено в осадках губы Боур-Хоя (в районе п. Тикси) — до 180 мкг/г и в Хатангском заливе — до 86 мкг/г (АМАР, 2007). Видимо, снижение хозяйственной деятельности в п. Тикси привело к уменьшению концентраций АУВ в воде и осадках.

Содержание ПАУ в южной мелководной части моря изменялось от 13 до 40 нг/г. В составе ПАУ обнаружены (нг/г) флуорен (0,2–3,2), фенантрен (0,0–10,1), флуорантен (0,2–6,2), бенз(б)флуорантен (3,2–18,3), бенз(г,х,и) перилен (0,1–12,4), а в устьевых районах – бенз(а)пирен (0–0,24).

В донных осадках глубоководной части моря Лаптевых в большинстве проб концентрации ПАУ не превышали 10 нг/г. В их составе доминировали фенантрен и его алкилированные гомологи (АМАР, 2007). Более высокое содержание установлено в осадках материкового подножья и желобов с пелитовыми илами. Состав ПАУ изменялся синхронно с изменением состава ОВ, при этом к доминирующим гомологам относили перилен и его алкилированные соединения. В осадках моря Лаптевых и в Восточно-Сибирском море концентрации пирогенных полиаренов низкие.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Общим для всех изученных районов при смешивании речных вод с морскими является резкое уменьшение концентраций ОС в поверхностных водах (как в рас-

творенной, так и взвешенной формах) в узкой прибрежной полосе. Такое поведение ОС характерно не только для арктических рек, но и для рек умеренного пояса (Немировская, 2013). Открытых морских вод достигает резко трансформированный количественно и качественно речной осадочный материал, а вместе с ним и УВ.

Изменчивость концентраций АУВ в поверхностных водах зависит от сезона (паводок, межень) и от времени суток (прилив, отлив). В то же время необходимо отметить, что в Карском море в 2011 г. повышенный градиент концентраций ОС зафиксирован не только в устьевых областях Енисея, но и во фронтальной зоне в западной части разреза желоба Св. Анны (табл. 1, рис. 1). Здесь содержание АУВ в поверхностных водах в растворенной форме на соседних станциях увеличилось в 4, а во взвешенной в 11 раз (Немировская, 2015). Рост концентраций АУВ, несмотря на превышение величины ПДК для нефтяных УВ, обусловлен естественными природными процессами. Увеличение содержания АУВ происходило в области высоких градиентов температуры между арктическими водами и водами, опресненными материковым стоком (Завьялов и др., 2015), и маркировалось также высокими градиентами концентраций хл а, растворенного ОВ и взвеси.

Изменение состава АУВ приводит к тому, что во взвеси поверхностных вод доминируют низкомолекулярные автохтонные алканы. Трансформация антропогенных УВ, транспортируемых реками, несмотря на низкие температуры в морской среде, происходит довольно быстро. Микропланктон высоких широт активно усваивает и перерабатывает ОВ из-за низких величин энергии активации основных реакций метаболизма (3–6 ккал/М), сопоставимых с интенсивностью обмена в теплых водах (Агатова и др., 2012). В процессе седиментации количество автохтонных алканов уменьшается. Поэтому в осадках преобладают, как правило, более устойчивые аллотонные (терригенные) алканы (Немировская, 2015). Низкомолекулярные полиарены транзитом проходят зону смешения речных вод с морскими, и на фоне уменьшения концентраций ПАУ возрастает доля фенантрена. С глубиной захоронения содержание АУВ и ПАУ уменьшалось даже быстрее, чем ОВ, в отдельных случаях максимум АУВ соответствовал минимуму $C_{орг}$.

Полученные данные противоречат распространенному мнению, что в Карском море существуют многочисленные «горячие точки» с максимальным загрязнением Обь-Енисейского района (Диагностический анализ..., 2011; Evseev et al., 2000). Возможно, они существуют в водосборе рек Карского моря. Было установлено, что воды в нижнем течении рек Пура и Надьма характеризуются как «чрезвычайно грязные», а воды р. Таз как «значительно загрязненные» (Качество..., 2008). Видимо, более значимым процессом загрязнения донных осадков становится дальний перенос ЗВ с водами протоков, пересекающих районы нефтедобычи (Галимов и др., 2006; Хорошавин, Моисеенко, 2014). Уменьшение их концентраций в последующие годы (максимальная величина — 42,4 мкг/г в 2007 г., табл. 3) может свидетельствовать как о разложении нефтяных УВ, так и о погребении донных осадков слоем поступающих новых, относительно чистых.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-05-00223); Президиума РАН (программа № 3), а также на этапе обобщения результатов и подготовки публикации при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 14-37-00047) и госзадания 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

- Агатова А.И., Лапина Н.М., Торгунова Н.И.* Органическое вещество Белого моря // Белое море Т. 2. М.: Научный мир, 2012. С. 492–598.
- Галимов Э. М., Кодина Л.А., Степанец О.В.* Биогеохимия и проблемы радиоактивного загрязнения морей России (на примере Карского моря) // Фундаментальные исследования океанов и море Т. 2. М.: Наука, 2006. С. 440–465.
- Гордеев В.В.* Геохимия системы река–море. М.: «И.П. Матушкина И.И.», 2012. 452 с.
- Диагностический анализ состояния окружающей среды арктической зоны Российской Федерации (расширенное резюме). М.: Научный мир, 2011. 124 с. URL: http://www.greenpeace.org/russia/ru/press/reports/Russian_Arctic/ [дата обращения 06.02.2016].
- Завьялов П.О., Ижицкий А.С., Осадчиев А.А. и др.* Структура термохалинных и биооптических полей на поверхности Карского моря в сентябре 2011 г. // Океанология. 2015. Т. 55. № 4. С. 514–525.
- Качество морских вод по гидрохимическим показателям. Ежегодник 2006. Обнинск: ОАО «ФООП», 2008. 143 с.
- Кравчишина М.Д.* Взвешенное вещество Белого моря и его гранулометрический состав. М.: Научн. мир, 2009. 264 с.
- Лисицын А.П.* Маргинальный фильтр океанов // Океанология. 1994. Т. 34. № 5. С. 735–747.
- Лисицын А.П.* Современные представления об осадкообразовании в океанах и морях. Океан как природный самописец взаимодействия геосфер земли. Мировой океан Т. 2. М.: Научный 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.
- Методические указания. Определение загрязняющих веществ в пробах морских донных отложений. РД 52.10.556-95. М.: Гидрометеоздат, 1996. С.18–26.
- Немировская И.А.* Содержание и состав углеводов в воде, взвеси и донных осадках Карского моря // Океанология. 2010. Т. 50. № 5. С. 717–729.
- Немировская И.А.* Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М.: Научный мир, 2013. 432 с.
- Немировская И.А.* Изменчивость концентраций и состава углеводов во фронтальных зонах Карского моря // Океанология. 2015. Т. 55. № 4. С. 497–507.
- Немировская И.А., Трубкин А.П., Травкина А.В.* Углеводы в водах и донных осадках Белого моря // Проблемы Арктики и Антарктики. 2015. № 3 (105). С. 77–89.
- Патин С.А.* Нефтяные разливы и их воздействие на морскую среду и биоресурсы. М.: ВНИРО, 2009. 507 с.
- Петрова В. И., Батова Г.И., Куришева А.В., и др.* Органическое вещество донных осадков Обской губы: распределение, природа, источники // Геохимия. 2010. № 2. С. 151–163.
- Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексева Т.А.* Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводов. Л.: Гидрометеоздат, 1988. 224 с.
- Розанов А.Г.* Редокс-система донных отложений западной части Карского моря // Геохимия. 2015. № 11. С. 1015–1031.
- Хорошавин В.Ю., Моисеенко Т.И.* Вынос нефтяных углеводов реками с территорий нефтегазодобывающих районов севера Западной Сибири // Водные ресурсы. 2014. Т. 41. № 5. С. 518–529.
- AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme). Chapter 4 Sources, Inputs and Concentrations of Petroleum Hydrocarbons, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and other Contaminants Related to Oil and Gas Activities in the Arctic. Oslo: AMAP, 2007. 87 p.

Arar E.J., Collins G.B. Method 445.0. In vitro determination of chlorophyll a and pheophytin a in marine and freshwater algae by fluorescence. Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, 1997. 22 p.

Dahle S., Savinov V., Matishov G.G. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bottom sediments of the Kara Sea shelf, Gulf of Ob and Yenisei Bay // *Science of the Environment*. 2003. Vol. 36. P. 57–71.

Demidov A.B., Mosharov S.A., Makkaveev P.N. Patterns of the Kara Sea primary production in autumn: Biotic and abiotic forcing of subsurface layer // *J. Marine Systems*. 2014. Vol. 132. P. 130–149.

Evseev A.V., Belousova A.P., Ivanov V.V. et al. Environmental hot spots and impact zones of the Russian Arctic., ACOPS, GEF PDF-B Project No.GF/1100-99-13. Moscow, UNEP. 2000. 51 p.

Fernandes M.B., Sicre M.A. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Arctic: Ob and Yenisei Estuaries and Kara Sea Shelf // *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 1999. Vol. 48. P. 725–737.

Fernandes M.B., Sicre M.A. The importance of terrestrial organic carbon inputs on Kara Sea shelves as revealed by n-alkanes, OC and $\delta^{13}\text{C}$ values // *Org. Geoch.* 2000. Vol. 31. P. 363–374.

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.

Tolosa I., Mora S., Sheikholeslami M.R., Villeneuve J., Bartocci J., Cattini C. Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments // *Mar. Pollut. Bull.* 2004. Vol. 48. P. 44–60.

I.A. NEMIROVSKAYA, Z.YU. REDZHEPOVA, I.P. TRYBKIN

TRANSFORMATION OF HYDROCARBONS IN THE AREA RIVER–SEA IN THE ARCTIC

Hydrocarbons (aliphatic and aromatic polycyclic) in water and bottom sediments were investigated on geochemical barrier river (the Northern Dvina, Ob, Yenisei and Lena) to the sea. It is established that there is a sharp decrease in concentration and deposition of anthropogenic hydrocarbons as well as particulates, and other organic compounds, mixing of river water with the sea. Relatively clean water flows to pelagic marine areas. Despite the low Arctic temperature the transformation of anthropogenic hydrocarbons is fast. Therefore, natural compounds predominant in the water and sediments.

Keywords: hydrocarbons, rivers, seas, Arctic, particulates, bottom sediments, geochemical barrier.