

УДК 550.47:556.54

ИЗМЕНЧИВОСТЬ КОНЦЕНТРАЦИЙ И СОСТАВА УГЛЕВОДОРОДОВ ВО ФРОНТАЛЬНЫХ ЗОНАХ КАРСКОГО МОРЯ

© 2015 г. И. А. Немировская

Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва

e-mail: nemir@ocean.ru

Поступила в редакцию 20.11.2012 г., после доработки 07.08.2013 г.

Изучено распределение и состав углеводородов (УВ) – алифатических и полициклических ароматических в поверхностных водах (по маршруту движения судна и на станциях) в растворенной и взвешенной формах и в донных осадках. Установлено, что в поверхностных водах наибольшая изменчивость концентраций УВ приурочена к фронтальным зонам в устье р. Енисей (4.8–69 мкг/л) и к западному отрогу желоба Св. Анны (5.5–80.4 мкг/л). Повышенные концентрации алифатических УВ совпадают с увеличением интенсивности флуоресценции, содержанием хлорофилла и взвеси и вызваны естественными природными процессами, что подтверждает состав УВ. Донные осадки характеризуются низкими концентрациями УВ как в пересчете на сухую массу (в среднем 14 мкг/г, максимально – 36.8 мкг/г, ст. 5018, гор. 3–17 см), так и в составе $C_{\text{орг}}$ – 0.88%. В составе алканов осадков доминируют природные терригенные гомологи. Проведено сравнение маргинальных фильтров рек Оби и Енисея. Показано, что нефтяные УВ, выносимые реками, оседают в зоне маргинальных фильтров и не попадают в открытые воды Карского моря.

DOI: 10.7868/S0030157415040127

В связи с активизацией добычи нефти на арктическом шельфе исследование УВ в экосистеме арктических морей приобретает особую актуальность. В настоящее время уже зафиксированы факты локального и фоновое загрязнения отдельных районов Арктики, а также трансграничного переноса загрязняющих веществ (ЗВ) атмосферными и водными массами на большие расстояния [3, 20]. По разным оценкам [16, 20, 24] от 1 до 3% от общих объемов добытой в Западной Сибири нефти поступило в окружающую среду. Это составило от 20 до 200 млн. т разлитой нефти, которая до сих пор остается главным фактором экологического неблагополучия в бассейнах Оби и Енисея [4, 24]. Последнее приводит к существованию многочисленных экологических “горячих точек” и “импактных зон”, где загрязнены воздух, почва, поверхностные и подземные воды, деградированы экосистемы [4, 6].

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 [24]. Для Карского моря в первую очередь это относится к рекам Обь и Енисей. Действительно, при изучении УВ в Карском море максимальный градиент концентраций УВ в воде и донных осадках [15] так же, как многих других соединений [2, 19], наблюдался в устьевой области р. Обь. Однако согласно углеводородным маркерам было установлено, что

ЗВ выпадают в области смешения обских вод с морскими [15, 17]. В то же время вопрос об объемах выноса нефтяных УВ реками в арктические моря, их распределении между сушей и морем в целом остается до сих пор открытым. Кроме того, локальными источниками нефтяных УВ в бассейнах Баренцева и Карского морей могут быть их поступление при высачивании в районах нефтегазовых месторождений [16, 21].

С целью определения уровней, происхождения и трансформации УВ во фронтальных зонах было проведено их исследование в поверхностных водах по маршруту 59-го рейса НИС “Академик Мстислав Келдыш” и в донных осадках на станциях в Карском море (сентябрь 2011 г., рис. 1). Эти работы становятся особенно актуальными в связи с тем, что одно из главных направлений нефтедобычи на шельфе Арктики – освоение месторождений в бассейне Карского моря.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Воду отбирали с поверхности по ходу движения судна и при приближении к станции ведром, пробы донных осадков – дночерпателем “Океан”, трубкой Неймисте. Взвесь выделяли с помощью стекловолокнистых фильтров GF/F (0.7 мкм) [13]. УВ экстрагировали на борту судна (сразу после отбора проб) из воды специальной мешалкой из влажных проб взвесей и подсушенных при 50°C проб донных осадков – на ультра-

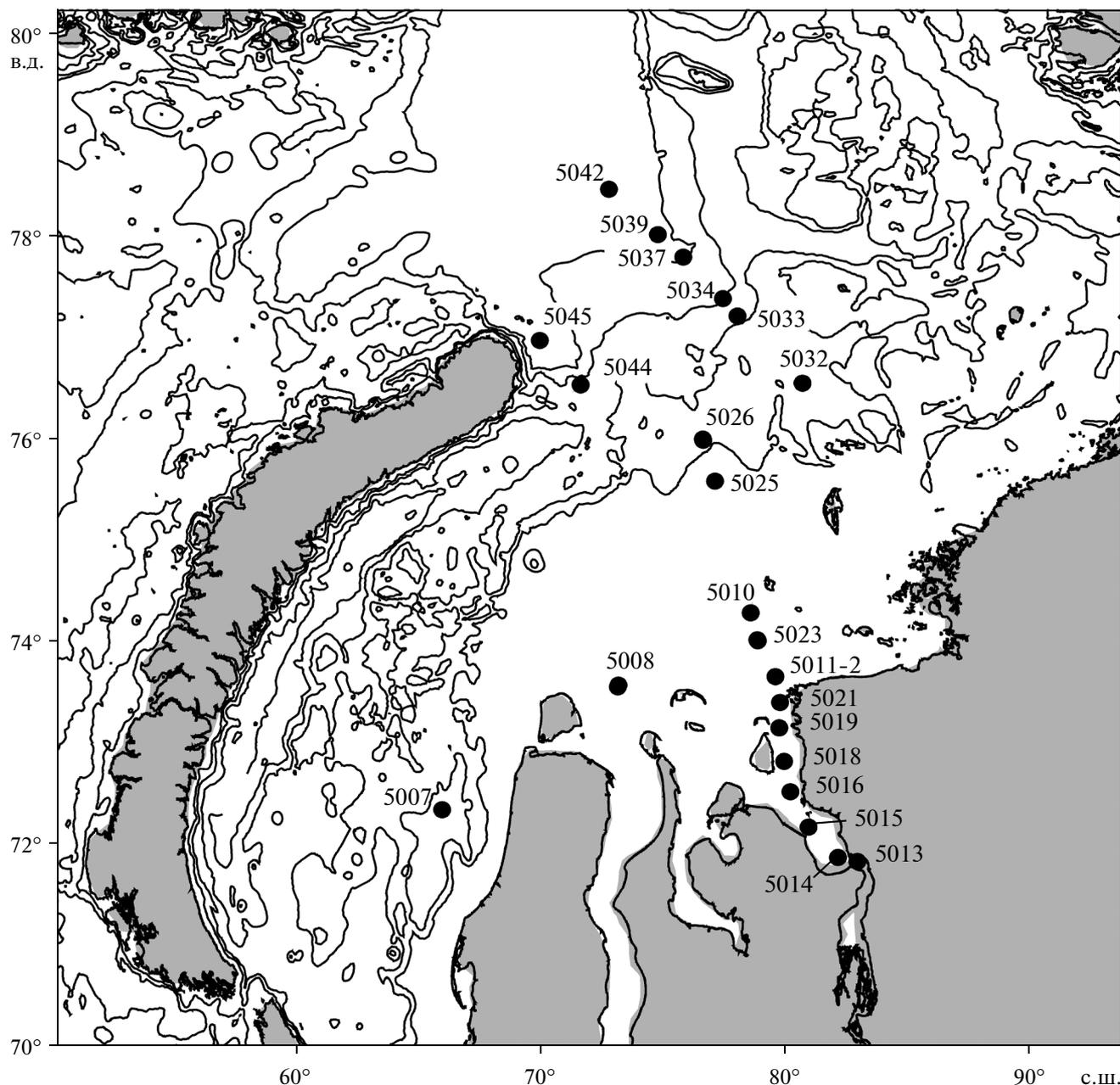


Рис. 1. Схема отбора проб в Карском море.

звуковой бане “Сапфир”. Предварительно из донных осадков для анализа ситованием выделяли фракцию 0.25–0.5 мм, которая обычно используется для определения УВ в органической геохимии [7]. В качестве экстрагента использовали метиленхлорид. Липиды (суммарная экстрагируемая фракция) определяли до колоночной хроматографии на силикагеле, а УВ – после колоночной хроматографии на силикагеле. Алифатические УВ выделяли гексаном, а ПАУ – смесью гексана с бензолом (3 : 2) [33]. Концентрацию органических соединений (ОС) – липидов и УВ определяли

ИК-методом по полосе 2930 см^{-1} , в качестве стандарта использовали смесь: 37.5% изооктана, 37.5% гексадекана, 25% бензола [14] на приборе IR-435 Shimadzu, Япония. Для пересчета концентраций УВ в осадках в концентрации $C_{\text{орг}}$ использовали коэффициент 0.86 [13].

Состав алканов определяли методом капиллярной газовой хроматографии (колонка длиной 30 м, жидкая фаза ZB-5) на хроматографе Intersmat GC 121-2, оснащенный пламенно-ионизационным детектором при программировании температуры от 100 до 320°C со скоростью $8^{\circ}/\text{мин}$.

Содержание и состав полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на жидкостном хроматографе “LC-20 Prominence” (Shimadzu) с колонкой “Envirosep PP” при температуре термостата колонки 40°C; в градиентном режиме (от 50% объемной доли ацетонитрила в воде до 90%); скорость потока элюента — 1 см³/мин. Для регистрации пиков и определения индивидуальных ПАУ 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 следующие незамещенные полиарены: нафталин (Н), 1-метилнафталин (МН), аценафтен (АЦН), флуорен (ФЛР), фенантрен (Ф), антрацен (АЦ), флуорантен (ФЛ), пирен (П), бенз(а)антрацен (БААН), хризен (ХР), бенз(е)пирен (БеП), перилен (ПЛ), бенз(а)пирен (БаП), дибенз(а, h)антрацен (ДБаАН), бенз(g, h, i)перилен (БПЛ), индено[1,2,3-с,d]пирен (ИП).

C_{орг} в донных осадках определяли методом сухого сжигания на анализаторе АН-7529.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В поверхностных водах по маршруту движения судна был сделан разрез от устья Северной Двины до Карского моря и в самом море на гидрологических разрезах и во фронтальных зонах (табл. 1). Особое внимание было уделено зонам с наиболее значительными градиентами гидрологических параметров, хлорофилла и флуоресценции, которые уточняли по данным лидара УФЛ-9 (данные В.В. Пелевина).

Разрез р. Енисей—Карское море охватывал область от внешнего края дельты до центральной части моря с глубинами, превышающими 60 м (рис. 2а, 2б). В поверхностных водах солености воды изменялась от 0.069 до 27.927 епс, то есть на самой южной станции вода была близка к речной, а на северной — ближе к солености открытых вод Карского моря. Отношение взвешенной (УВ_в) к растворенной (УВ_р) форме уменьшалось в южной части разреза от 1.3 до 0.2. Обусловлено это тем, что в енисейских водах, из-за подпруживания речных вод морскими [11], выпадают крупные частицы взвеси. Вместе с ними осаждаются ОС, особенно гидрофобные высокомолекулярные УВ [15, 28]. Вода, выносимая рекой, просветляется, и увеличивается доля растворенных форм ОС. Примечательно, что концентрации растворенных ОС в речных водах даже ниже, чем в биологической части маргинального фильтра (рис. 2а, 2б). Это отличает устьевую область Енисея от Север-

ной Двины и Оби — арктических рек, протекающих по почвам, богатым гумусом [14, 28], где в устьевых областях доминирует растворенная форма УВ.

С увеличением солености при повышении количества коллоидно-дисперсного материала речных частиц [11] образуется морская взвесь с развитой поверхностью, содержащая крупные флоккулы глинистых минералов и коллоидные формы органического вещества (ОВ). В результате в центральной части разреза на станциях 5014—5021 в диапазоне солености 2.3—4.3 епс (физико-химическая зона маргинального фильтра) увеличивается содержание липидов и УВ, особенно во взвешенной форме: для УВ — до 29 мкг/мг взвеси (ст. 5018). Приливно-отливные явления приводят к дополнительной изменчивости всех показателей. Поэтому не происходит плавного уменьшения концентраций и отношения УВ_в/УВ_р с увеличением солености. Максимум отношения УВ_в/УВ_р приурочен к ст. 5022 — 4.67. Мутность вод в этом районе по показателю ослабления света (данные В.А. Артемьева) увеличивалась до 3.9 м⁻¹.

Далее по разрезу в сторону моря концентрации ОС во взвеси снижались. В биологической зоне маргинального фильтра (станции 5010, 5024—5026) с увеличением количества биогенной части взвеси (концентрация хлорофилла “а” возрастала в 2 раза от 0.482 до 0.995 мкг/л, данные С.А. Мошарова), содержание УВ_в возрастало от 9.7 до 28.6 мкг/л. Последнее обусловлено изменением количества самой взвеси до 1.27 мг/л (данные М.Д. Кравчишиной). Однако в большей степени наблюдалось увеличение концентраций растворенной формы УВ — до 40.5 мкг/л (рис. 2б). Биоассимиляцию углерода в устье Енисея отмечали и ранее по изотопному составу ¹³C [3, 27]. На морских станциях маргинального фильтра увеличение содержания ОС происходило за счет 2-х главных источников ОС: морского планктона и коагулированного коллоидного и растворенного ОВ, частично переходящего в зонах смешения во взвесь >0.4—0.6 мкм [8]. Однако в составе взвеси концентрации УВ снижались до 11.6 мкг/мг взвеси.

Высокая изменчивость концентраций УВ в поверхностных водах наблюдалась не только в приустьевых областях Енисея и Северной Двины (табл. 1), но и в центральной части моря и в районе желоба Св. Анны. Их содержание здесь достигало 40—80 мкг/л (рис. 3), то есть величин сопоставимых или даже превышающих рыбохозяйственного значения ПДК в водоемах для нефтяных УВ — 50 мкг/л. В этом районе происходило также увеличение интенсивности флуоресценции, концентраций хлорофилла и взвеси [5]. В северо-восточной части моря (желоб Св. Анны) и в районе о. Новая Земля концентрации УВ были фоновыми — 6—19 мкг/л (табл. 1). Однако во

Таблица 1. Содержание липидов и углеводородов (мкг/л) в поверхностных водах

Местоположение	n*	Липиды			Углеводороды		
		мин.	макс.	средн.	мин.	макс.	средн.
Карское море, 2007 г.							
Обский разрез							
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
Карское море, 2011 г.							
Енисейский разрез							
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
Таймырский разрез							
Раств.	4	12.9	20.5	16.4	6.4	9.6	8.1
Взвеш.	4	32.2	41.3	38.2	7.4	16.5	13
Ж. Св. Анны (восток)							
Раств.	5	8.7	42.0	19.5	2.0	16.2	8.7
Взвеш.	5	7.5	42.9	26.8	3.2	18.0	6.5
Ж. Св. Анны (запад)							
Раств.	6	16	125.4	48.8	5.5	41.8	14.4
Взвеш.	5	35.3	171.7	69.9	5.5	80.4	25.6
Новоземельский							
Раств.	4	9.1	20.3	14	5.5	11.6	6.6
Взвеш.	4	30.6	52.7	43	16.5	22.5	18.8
Баренцево море, 2011 г.							
Раств.	5	17.5	75.6	34.4	7.5	14.9	10.4
Взвеш.	5	26.2	77.2	41.6	7.7	20.9	13.1
Белое море, 2011 г.**							
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

* n Количество проб.

** Отбор проб проводили в маргинальном фильтре Северной Двины.

фронтальной зоне температурно-соленосного градиента (ст. 5049) и при приближении к берегу происходило некоторое увеличение содержания ОС, возможно за счет прибрежной абразии.

Происхождение УВ отражает состав алканов. Из-за сравнительно низких концентраций в воде и взвеси пришлось объединять экстракты, и хроматографирование проводили в интегральных пробах. Возможно, этим обусловлен довольно постоянный состав алканов в различных районах Карского моря (рис. 4а). Во всех пробах доминировали низкомолекулярные автохтонные гомологи. Отношение $\Sigma(C_{12} + C_{24})/\Sigma(C_{25} + C_{35})$ превышало 1 с максимумом в биологической части маргинального фильтра (табл. 2). Исключение установлено на западном разрезе в желобе Св. Анны (проба 5), где в составе алканов преобладали высокомолекулярные гомологи. Повышенное содержание гомологов $n-C_{16}$, C_{22} может указывать на влияние микробиальных процессов [14, 28], а гомолога $n-C_{17}$ – алканов фитопланктона [21, 31]. Разложение алканов микроорганизмами отража-

ют значения СРІ (индекс нечетности, отношение нечетных к четным гомологам), которые в низкомолекулярной области ниже (0.86–0.88), чем в высокомолекулярной (1.05–1.50). В воде и фильтративной взвеси значения СРІ для высокомолекулярных алканов обычно близки к 1 [14, 30] так же, как и для нефтяных алканов. Поступление терригенного ОВ приводит к увеличению значений СРІ, поэтому максимум этой величины в поверхностных водах (1.5, проба 2, табл. 2) 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 доминировал фенантрен, образующийся в природных процессах; значительна доля перилена (особенно в физико-химической зоне), имеющего также биогенное происхождение [25, 31]. Поступление ЗВ сказывается на изменении доли бенз(а)пирена, которая уменьшалась в зонах маргинального фильтра в последовательности (%): гравитационная (13) > физико-химическая (5) > био-

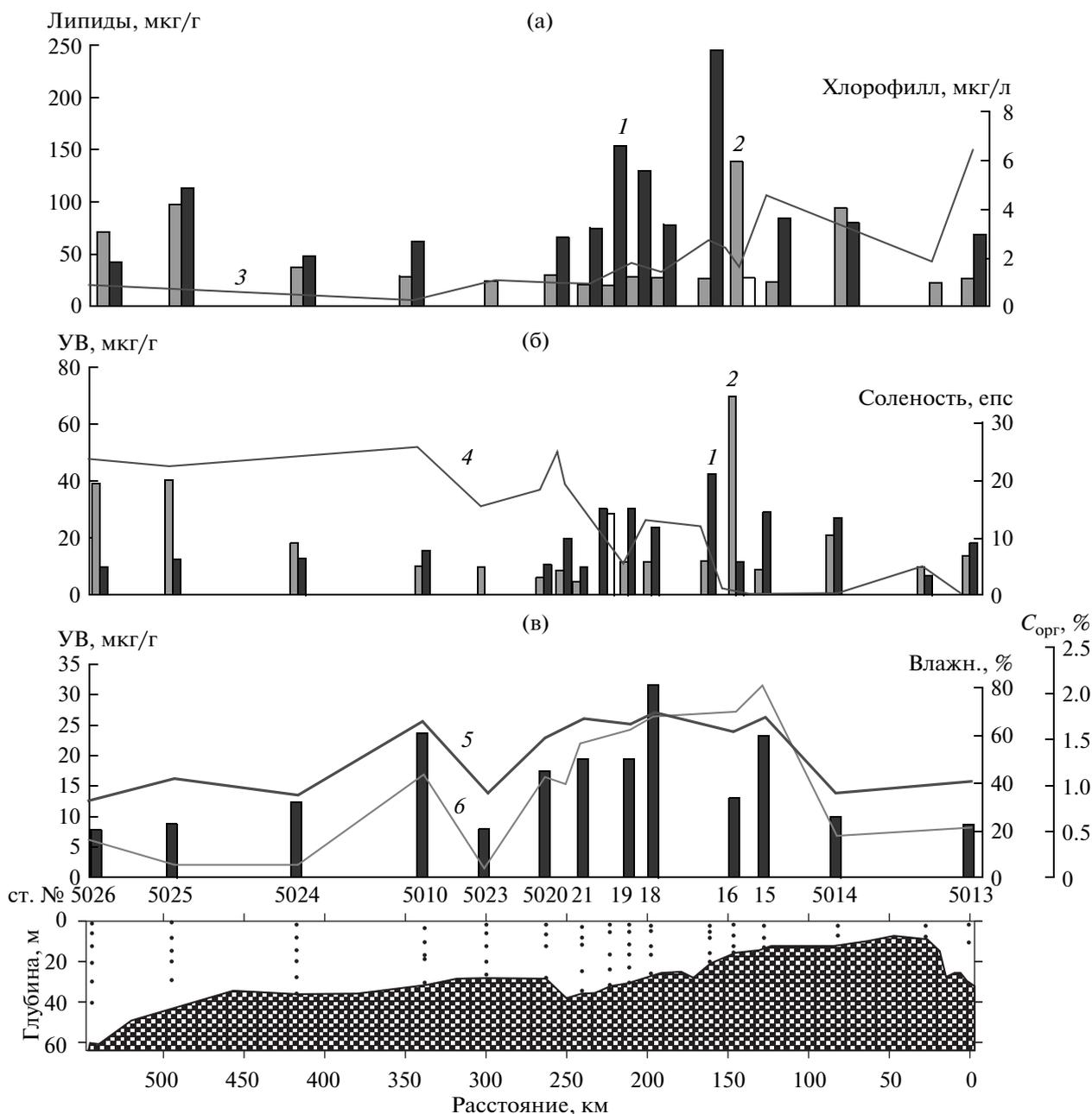


Рис. 2. Распределение концентраций липидов (а), УВ (б) в поверхностных водах и УВ (в) в донных осадках.

1 – липиды и УВ во взвешенной, 2 – липиды и УВ в растворенной формах, 3 – хлорофилл “а”, 4 – соленость, 5 – влажность, 6 – $C_{\text{орг}}$.

логическая (0.4). Низкое содержание полиаренов во взвеси обусловлено большой скоростью течения речных вод и разбавлением речных вод морскими [27].

Донные осадки представлены на поверхности окисленными коричневатыми, а с глубиной восстановленными зеленовато-серыми алевропелитами с примесью песка [10]. В некоторых случаях были отмечены “корки” ледового разноса (до $5 \times 3 \times 6$ мм). Во всех колонках осадки в разной степени биотурбированы на всю вскрытую мощ-

ность. Низкое содержание УВ как в пересчете на сухую массу (максимально 36.8 мкг/г, ст. 5018, гор. 3–17 см), так и в составе $C_{\text{орг}}$ (0.88%, ст. 5013, гор. 19–30 см) согласуется с более ранними данными [15, 27]. В поверхностном слое осадков их средние концентрации практически не отличались для различных районов моря и колебались в интервале 11.3–15.7 мкг/г (табл. 3). Напротив, содержание $C_{\text{орг}}$ изменялось в большем диапазоне: 0.231–1.050%. Распределение УВ в большей степени, по сравнению с УВ, зависит от грануломет-

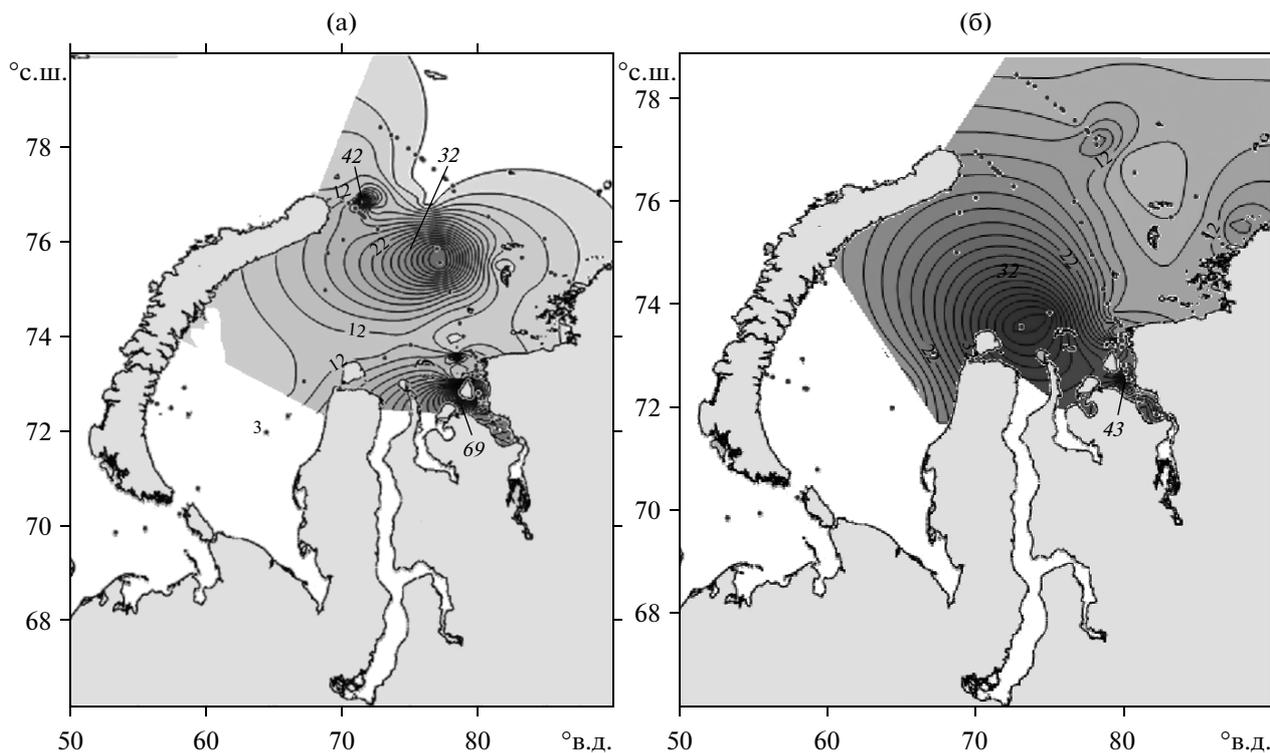


Рис. 3. Распределение концентраций УВ (мкг/л) в растворенной (а) и взвешенной формах (б) в поверхностных водах.

рического 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: $r(C_{\text{орг}} - \text{УВ}) = 0.47$ и $r(\text{Вл.} - \text{УВ}) = 0.44$, что обусловлено скоростью утилизации или синтеза вещества в процессе метаболизма морской экосистемы [1].

Потенциал сорбции УВ, так же, как и ОВ, зависит от дисперсности осадков [15, 17], так как величины r при P (статистическая надежность) = 0.95 и при $n = 27$ (количество проб) статистически значимы. Очевидно, на содержание УВ условия осадконакопления влияют в меньшей степени, чем на ОВ в целом.

На разрезе р. Енисей–Карское море аккумулятивное накопление УВ в донных осадках, так же как и в поверхностных водах, происходило в физико-химической области маргинального фильтра (рис. 2в), где их концентрации достигали в поверхностном слое 32 мкг/г (ст. 5018). На конечных станциях разреза их содержание отличалось незначительно: 8.4–7.3 мкг/г. Распределение маркеров в составе алканов осадков показало близкий генезис УВ в различных районах моря (табл. 2, рис. 4б). Преобладали соединения, генетически связанные с наземной растительностью: отношение $\Sigma C_{(12-24)}/\Sigma C_{(25-35)} < 1$, а величина СРІ > 1 . 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 (ст. 5019). Напротив, в биологической зоне (ст. 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 р. Енисей в поверхностном слое осадков изменялось от 11 до 36.2 нг/г. Эти величины ниже полученных ранее [23, 26], что может быть обусловлено изменчивостью стока реки. Максимум, так же, как алифатических УВ, приурочен к физико-химической зоне маргинального фильтра (рис. 5). В их составе в речных водах преобладали перилен и фенантрен, имеющие природное происхождение [26, 31, 32]: 24 и 20% от суммы ПАУ соответственно. В зоне лавинной седиментации доля перилена не превышала 12%, относительное содержание фенантрена возросло до 27%, а флуорантена – до 17% (рис. 5). На мористых станциях в биологической зоне маргинального фильтра доля фенантрена достигала 32%, флуорантена – 17%, а доля перилена снизилась до 9%. 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, поэтому отношение ФЛ/П = 0.8. Низ-

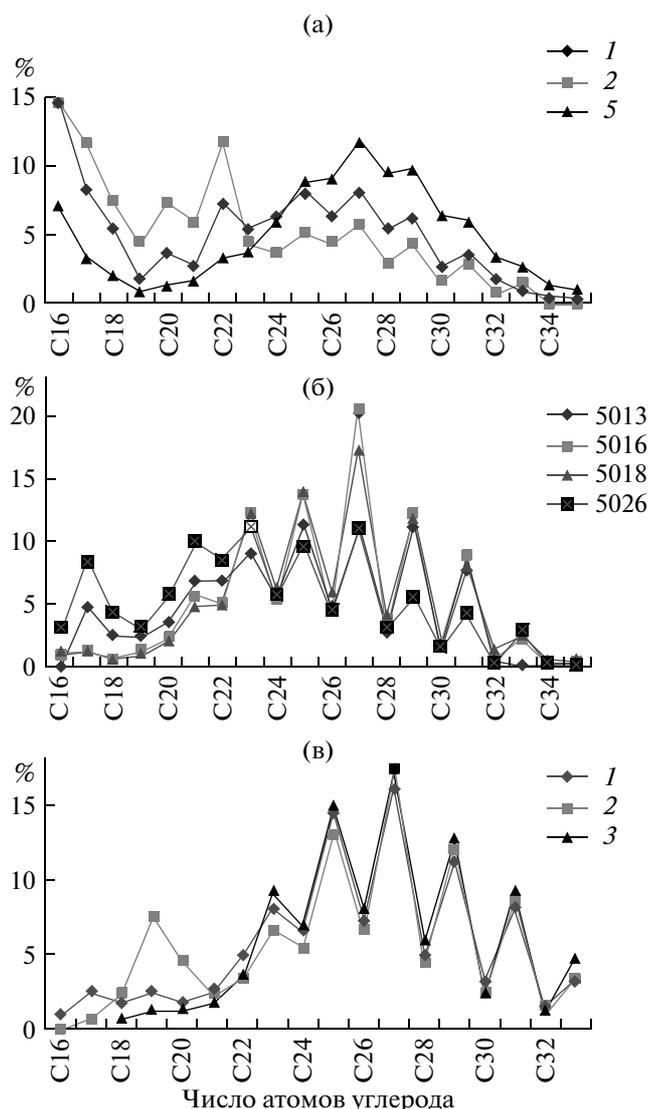


Рис. 4. Состав алканов: (а) – в интегральных пробах воды и взвеси: 1 – гравитационная, 2 – физико-химическая, 5 – западный разрез желоба Св. Анны; (б) – в поверхностном слое донных осадков: ст. 5013 – гравитационная, станции 5016, 5018 – физико-химическая, ст. 5026 – биологическая зона маргинального фильтра; (в) – в толще осадка на ст. 5045: 1 – 0–3, 2 – 3–7, 3 – 24–31 см.

комолекулярные полиарены транзитом проходят зону смешения речных и морских вод, поэтому на фоне уменьшения концентраций ПАУ доля фенантрена возросла до 38% от суммы.

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.), на других увеличивались, особенно в зоне лавинной седиментации, в физико-химической зоне маргинального фильтра р. Енисей (станции 5016–5020) и в желобе Св. Анны (станции 5033, 5051). Обусловлено это изменением вещественного со-

става и окислительной обстановки в осадочной толще. В этих слоях содержание УВ уменьшалось даже быстрее, чем ОВ [14, 15]. В частности на ст. 5045 максимум УВ соответствовал минимуму $C_{орг}$ (рис. 6). Состав алканов в слое 3–7 см оказался “более биогенным”, чем в поверхностном слое осадка (рис. 4в), так как наблюдался максимум при $n-C_{19}$, связанный с микробиальной трансформацией УВ. На начальном этапе осадкообразования интенсивно происходит преобразование ОВ микроорганизмами [10]. Развитие в осадках восстановительных процессов с поступлением лабильного, доступного для бактерий ОВ, приводит к смене редокс-потенциала среды и трансформации УВ.

Синхронно с алифатическими УВ изменялось в толще осадков содержание ПАУ. В осадках ст. 5008, находящейся под влиянием вод Оби, при переходе от окисленного к восстановленному слою содержание полиаренов увеличивалось за счет Ф, ФЛ, П, ХР. На ст. 5033 концентрации ПАУ неравномерно изменялись с глубиной захоронения и на гор. 30–38 см были в 2 раза выше, чем в поверхностном – 6 и 13 нг/г соответственно, в основном за счет фенантрена.

Резюмируя приведенные данные, можно заключить, что повышенный градиент концентраций ОС зафиксирован во фронтальных зонах и не только в устьевых областях Енисея и Северной Двины, но и в западной части разреза желоба Св. Анны (до 60–80 мкг/л, табл. 1, рис. 3). Изменчивость концентраций УВ в поверхностных водах в сентябре 2011 г. была значительно выше по сравнению с сентябрем 2007 г., когда содержание УВ не превышало их фоновых концентраций (10–20 мкг/л) и соответствовало уровню в открытых водах морей Арктики [15]. Только в устье Оби их концентрации при переходе от речных вод к морскому изменялись в диапазоне 216–10 мкг/л. Во время наших исследований в районе желоба Св. Анны на соседних станциях во фронтальной зоне содержание УВ в растворенной форме увеличилось в 4, а во взвешенной в 11 раз. Рост концентраций УВ у южной оконечности желоба Св. Анны (рис. 3), несмотря на превышение величины ПДК для нефтяных УВ, обусловлен естественными природными процессами, так как происходил в области высоких градиентов температуры между арктическими водами и водами, опресненными материковым стоком [5], и маркировались также высокими градиентами концентраций хлорофилла, растворенного ОВ и взвеси. При этом было отмечено, что положение фронтальных зон значительно меняется от года к году и предположительно связано с влиянием интенсивных ветровых событий.

В маргинальном фильтре Енисея концентрации как алифатических УВ, так и ПАУ в поверхностных водах и осадках в сентябре 2011 г. изменя-

Таблица 2. Характерный состав алканов для отдельных проб взвеси и донных осадков

Станция	УВ*, мкг/г	При- стан/ Фитан	СРІ			$\frac{\Sigma(C_{12-24})}{\Sigma(C_{25-35})}$	Доминирующие пики
			$\Sigma nч/\Sigma ч$	(C ₁₂₋₂₄)	(C ₂₅₋₃₅)		
Интегральные пробы воды и взвеси							
1**	23.2	0.7	0.48	0.80	1.05	1.00	C ₁₆ , C ₁₇ , C ₂₅
2	24.5	1.0	0.47	0.88	1.50	1.97	C ₁₆ , C ₁₇ , C ₂₂
3	24.1	1.1	0.55	0.89	1.20	2.00	C ₁₆ , C ₁₇ , C ₂₅
5	19.8	0.6	0.55	0.76	1.12	0.34	C ₁₆ , C ₂₆ , C ₂₉
Донные осадки							
5013 (0–1)	8.4	0.3	1.09	1.25	3.83	0.46	C ₂₅ , C ₂₇ , C ₂₉
5016 (0–3)	13.0	1.3	1.19	1.57	4.16	0.27	C ₂₅ , C ₂₇ , C ₂₉
5018 (0–2)	31.7	1.2	1.05	1.43	2.81	0.27	C ₂₅ , C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁
5019 (0–3)	19.4	0.5	1.19	1.31	4.21	0.20	C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁
5019 (3–17)	26.8	1.0	1.21	1.62	4.19	0.19	C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁
5010 (0–1)	23.6	0.8	1.10	1.18	2.87	0.17	C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁
5011–2 (0–3)	17.1	0.7	1.20	1.53	3.96	0.18	C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁
5023 (0–2)	7.8	1.0	1.04	1.25	3.16	0.29	C ₂₅ , C ₂₇ , C ₂₉
5026 (0–2)	7.31	1.20	0.85	1.35	2.40	0.89	C ₁₇ , C ₂₅ , C ₂₇
5044 (0–2)	10.8	1.32	1.01	1.43	2.98	0.45	C ₁₇ , C ₂₅ , C ₂₇
5044 (14–18)	15.3	1.00	0.86	1.19	2.42	0.35	C ₂₅ , C ₂₇ , C ₂₉
5045 (0–3)	11.0	1.0	0.92	1.06	2.28	0.29	C ₂₅ , C ₂₇ , C ₂₉
5045 (3–7)	9.5	0.9	0.98	1.10	2.78	0.34	C ₂₅ , C ₂₇ , C ₂₉
5045 (24–30)	7.7	1.1	1.00	1.00	2.43	0.18	C ₂₅ , C ₂₇ , C ₂₉

* Во взвеси приведены концентрации мкг/л.

** 1 – гравиметрическая, 2 – физико-химическая, 3 – биологическая зоны маргинального фильтра, 5 – западный разрез через желоб Св. Анны.

Таблица 3. Содержание органических соединений в поверхностном слое донных осадков

Станции	Разрез	УВ, мкг/г		C _{орг} , %		Влажность, %	
		интервал	среднее	интервал	среднее	интервал	среднее
2011 г.							
5007–5009	–	6.1–16.6	12.9	0.127–0.738	0.341	30.5–63.7	48.2
5010–5026	Енисейский	7.3–31.7	15.6	0.062–0.715	0.231	35.8–68.0	53.8
5028–5029	Таймырский	11.6–19.8	15.7	0.690–0.830	0.760	55.8–57.0	56.5
5032–5042	Св. Анна, запад	2.7–25.4	14.6	0.226–1.213	0.750	37.3–65.5	56.7
5044–5054	Св. Анна, восток	4.5–18.8	11.3	0.699–1.791	1.050	55.2–68.1	63.0
2007 г.							
5946–4960	Ямальский	4.6–76.6	45.8	0.01–2.36	0.75	23.4–76.6	48.1
4993–5004	Обский	3.7–42.4	13.65	0.21–2.36	1.01	21.5–85.6	57.03

лись в меньшем диапазоне, чем в маргинальном фильтре Оби в сентябре 2007 г. Такое различие связано с характером пород, слагающих бассейны водосбора этих двух рек [9, 11]. В отличие от Оби, сток Енисея зарегулирован, в результате произошло снижение поступления наносов более чем в 2 раза – с 13 до 4.9 млн. т/год [12].

Во фронтальной зоне р. Енисей при смешении речных и морских вод изменение гидрофизических и гидробиологических характеристик обуславливает своеобразие седиментационных процессов, изменчивость содержания и состава УВ. Нефтяные УВ, попадающие в водную среду естественных водоемов, очень скоро распределяются по различным формам миграции: растворенной, сорбированной взвесью, осадками и т.д. [14, 30].

Трансформация антропогенных УВ, транспортируемых реками, несмотря на низкие температуры в морской среде, происходит довольно быстро [15]. Микропланктон высоких широт активно усваивает и перерабатывает как автохтонное, так и аллохтонное ОВ из-за низких величин энергии активации основных реакций метаболизма (3–6 ккал/М), сопоставимых с интенсивностью обмена в теплых водах [1]. Поэтому состав н-алканов указывал на высокую степень деградации гидробионтной составляющей (табл. 2). Кроме того, необходимо учитывать, что главную роль в поставке ОВ в Карское море имеет не молодое биогенное вещество, а терригенный, древний материал, принесенный реками [12, 25]. Все это приводит к тому, что в составе алканов воды и взвеси доминируют автох-

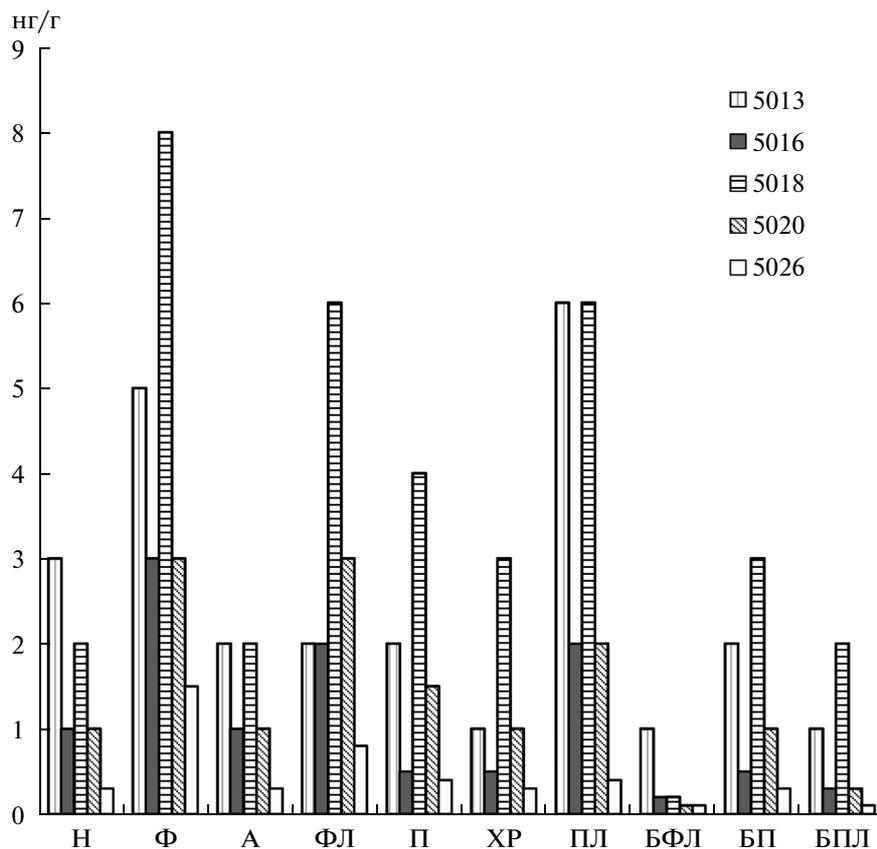


Рис. 5. Состав незамещенных ПАУ на разрезе р. Енисей–Карское море.

тонные соединения, а в донных осадках — аллохтонные (рис. 4).

Полученные данные противоречат распространенному мнению, что в Карском море существуют многочисленные “горячие точки” с мак-

симальным загрязнением Обь-Енисейского района [4, 6]. Возможно, они существуют в водосборе рек Карского моря. Было установлено, что воды в нижнем течении рек Оби, Пура, Надьма, характеризуются как “чрезвычайно грязные”, а воды р. Таз как “значительно загрязненные” [6]. Это означает, что для первых трех рек ПДК загрязняющих веществ значительно превышены. В частности в водах Антипаютинского участка Тазовской губы концентрации УВ летом 2009 г. колебались в интервале 50–280 мкг/л и были существенно выше, чем осенью — 20–50 мкг/л. Содержание УВ в 2011 г. на рассматриваемой акватории превышало ПДК в водах на 68% станций, и их среднее содержание в поверхностном слое составило 127 мкг/л, в придонном — 118 мкг/л. В донных отложениях Обской губы содержание УВ (150 мкг/г) в 3 раза превышало допустимые концентрации для нефтяных УВ (по нормам Евросоюза).

В то же время, как показали наши исследования и имеющиеся в литературе данные, в эстуариях Енисея и Оби даже, несмотря на высокие концентрации, состав УВ имел преимущественно природный терригенный генезис [15, 17, 22]. Видимо, более значимым процессом загрязнения донных осадков становится дальний перенос ЗВ с

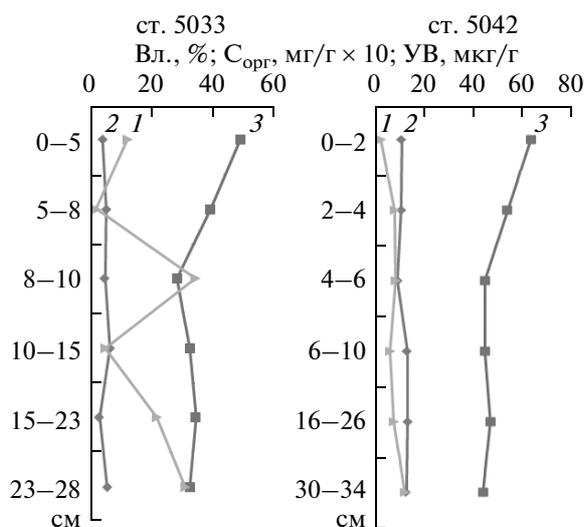


Рис. 6. Распределение в осадочной толще на станциях 5033 и 5042: 1 — УВ, 2 — $C_{орг}$, 3 — влажность.

водами протоков, пересекающих районы нефтедобычи [3], куда они попадают с поверхностными и подземными стоками с буровых и технологических площадок. В результате содержание УВ в Тазовской губе за счет вод, протекающих по Пуrowsкому нефтедобывающему району, выше, чем в Обской губе. Поэтому в 2002–2003 гг. в период проведения буровых работ в Обской губе концентрации УВ в поверхностном слое осадков повысились до 55–205 мкг/г [17]. Уменьшение их концентраций в 2007 г. (максимальная величина – 42.4 мкг/г) может свидетельствовать как о разложении нефтяных УВ, так и о погребении донных осадков слоем поступающих новых – относительно чистых.

На основании данных по количеству поступившей нефти и количеству УВ в различных морских объектах, а также учитывая, что сырая нефть содержит в среднем 5.8% н-алканов и 4.7% ПАУ, была сделана оценка потоков алканов и ПАУ в моря Арктики [21]. Согласно этому количество нефтяных УВ, поступающих при добыче, транспортировке и потреблении нефти значительно ниже, по сравнению с поступлениями от природных просачиваний. В Арктике даже в прибрежных водах все еще сохраняется относительно чистая окружающая среда [4, 17, 21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлена значительная межгодовая изменчивость концентраций УВ (особенно в поверхностных водах) по сравнению с сентябрем 2007 г. Их изменчивость контролируется гидродинамическим режимом, и рост содержания УВ совпадает с увеличением концентраций взвеси и хлорофилла “а”. При этом концентрации УВ в поверхностных водах (до 80 мкг/л в акватории, примыкающей к северной оконечности о. Новая Земля) оказались даже выше, чем в устьевой зоне Енисея (до 43 мкг/л).

Распределение УВ в поверхностном слое донных осадков обусловлено их гранулометрическим составом, а в осадочной толще – окислительно-восстановительной обстановкой.

На разрезе р. Енисей–Карское море, так же, как на разрезе р. Обь–Карское море, распределение УВ подчиняется закономерностям маргинального фильтра [11]. Их аккумуляция в поверхностных водах и в донных осадках происходит в физико-химической зоне и в пелагиаль поступают сравнительно чистые воды.

Более низкие концентрации УВ в устьевой области Енисея, по сравнению Обской губой, возникают из-за различий в характере пород, слагающих бассейны водосбора этих двух рек и зарегулированностью стока Енисея. В отличие от разреза Обская губа–Карское море [15], на Ени-

сейском разрезе не наблюдалось последовательного уменьшения концентраций ОС при переходе от устья в сторону моря, что обусловлено скачкообразным изменением солености и приливо-отливными явлениями во время отбора проб.

Учитывая преимущественно природный состав УВ в воде и донных осадках прибрежной зоны Карского моря, можно заключить, что маргинальные фильтры рек справляются с поступающими загрязнениями. Поэтому вывод о том, что реки являются основным источником нефтяного загрязнения шельфа арктических морей [24], явно преувеличен.

Автор благодарит В.А. Артемьева, З.М. Верховскую, А.Б. Горничного, Л.В. Демину, М.Д. Кравчишину, С.А. Машарова, В.В. Пелевина, Г.И. Сычкову за помощь в отборе проб и проведении анализов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-05-00223), программы Президиума РАН 44 П (Поисковые фундаментальные научные исследования в интересах развития Арктической зоны РФ), Совета по грантам Президента РФ и государственной поддержке ведущих научных школ (НШ-618.2012.5), Отделения наук о Земле РАН (проект “Наночастицы во внутренних и внешних сферах Земли”), госзадания № 0149-2014-0038 “Геолого-геохимические исследования...”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Агатова А.И., Лапина Н.М., Торгунова Н.И.* Органическое вещество Белого моря // Белое море Т. 2. Водная толща и взаимодействующие с ней атмосфера, криосфера, речной сток и биосфера. М.: Научный мир, 2012. С. 492–598.
2. *Буренков В.И., Гольдин Ю.А., Кравчишина М.Д.* Распределение концентрации взвеси в Карском море в сентябре 2007 г. по судовым и спутниковым данным // Океанология. 2010. Т. 50. № 5. С. 842–849.
3. *Галимов Э.М., Степанец О.В., Кодина Л.А.* Биогеохимия и проблемы радиоактивного загрязнения морей России (на примере Карского моря) // Фундаментальные исследования океанов и морей. Т. 2. М.: Наука, 2006. С. 440–465.
4. Диагностический анализ состояния окружающей среды арктической зоны Российской Федерации (расширенное резюме) М.: Научный мир, 2011. 124 с.
5. *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.
6. Качество морских вод по гидрохимическим показателям. Ежегодник 2006. Обнинск: Артифекст, 2008. 143 с.
7. *Корчагина Ю.И., Четверикова О.П.* Методы исследования рассеянного органического вещества осадочных пород. М.: Недра, 1976. 228 с.

8. *Кравчишина М.Д.* Взвешенное вещество Белого моря и его гранулометрический состав. М.: Научный мир, 2009. 264 с.
9. *Левитан М.А., Лаврушин Ю.А., Штайн Р.* Очерки истории седиментации в Северном Ледовитом океане и морях субарктики в течение последних 130 тыс. лет. М.: ГЕОС, 2007. 404 с.
10. *Леин А.Ю., Маккавеев П.Н., Саввичев А.Н. и др.* Процессы трансформации взвеси в осадок в Карском море в сентябре 2011 г. // *Океанология*. 2013. Т. 43. № 5. С. 643–679.
11. *Лисицын А.П.* Маргинальные фильтры и биофильтры Мирового океана // *Океанология на старте XXI века*. М.: Наука, 2008. С. 159–224.
12. *Лисицын А.П., Купцов В.М.* Потоки осадочного вещества и углерода в маргинальном фильтре Енисея и в Карском море // *Океанология*. 2003. Т. 43. № 4. С. 593–604.
13. *Методы исследования органического вещества в океане*. М.: Наука, 1980. 343 с.
14. *Немировская И.А.* Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М.: Научный мир, 2013. 432 с.
15. *Немировская И.А.* Содержание и состав углеводородов в воде, взвеси и донных осадках Карского моря // *Океанология*. 2010. Т. 50. № 5. С. 717–729.
16. *Патин С.А.* Нефтяные разливы и их воздействие на морскую среду и биоресурсы. М.: ВНИРО, 2008. 507 с.
17. *Петрова В.И., Батова Г.И., Куршева А.В. и др.* Органическое вещество донных осадков Обской губы: распределение, природа, источники // *Геохимия*. 2010. № 2. С. 151–163.
18. *Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А.* Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 224 с.
19. *Суханова И.Н., Флинт М.В., Мошаров С.А., Сергеева В.М.* Структура сообществ фитопланктона и первичная продукция в обском эстуарии и на прилежащем Карском шельфе // *Океанология*. 2010. Т. 50. № 5. С. 785–800.
20. *Яблоков А.М.* Авария под Усинском // *Экологический мониторинг*. 1995. № 1. С. 8–10.
21. АМАР (Arctic Monitoring and Assessment Programme). Chapter 4. Sources, Inputs and Concentrations of Petroleum Hydrocarbons. Oslo: 2007. 87 p.
22. *Corner E.D.* Pollution studies with marine plankton. Part 1 // *Advances in marine biology*. 1978. V. 15. P. 289–380.
23. *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. V. 36. P. 57–71.
24. *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.
25. *Fabl K., Stein R.* Biomarker records, organic carbon accumulation and river discharge in the Holocene southern Kara Sea (Arctic Ocean) // *Geo-Marr Lett*. 2007. V. 27. P. 12–35.
26. *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. V. 48. P. 725–737.
27. *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. V. 31. P. 363–374.
28. *Nemirovskaya I.A.* Hydrocarbons in the system of the White Sea // *Oceanology*. 2003. V. 43. Suppl. 1. P. 86–99.
29. *Nishumura M., Baker E.W.* Possible origin of n-alkanes with remarkable even-to-odd predominance in recent marine sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1986. V. 50. № 2. P. 299–305.
30. *Saliot A., Goutx M., Fefrier A. et al.* Organic sedimentation in the water column in the Arabian Sea; relationship between the lipid composition of small and large-size, surface and deep particle // *Mar. Chem.* 1982. V. 11. № 3. P. 257–278.
31. *Tolosa I., Mora S., Sheikholeslami M.R. et al.* Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments // *Mar. Pollut. Bull.* 2004. V. 48. P. 44–60.
32. *Venkatesan M.J.* Occurrence and possible sources of perylene in marine sediments – a Review // *Mar. Chem.* 1988. V. 25. № 1. P. 1–7.
33. *Venkatesan M.J., Kaplan I.R.* Distribution and transport of hydrocarbons in surface sediments of the Alaskan outer continental shelf // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1982. V. 46. P. 2135–2149.

Variability of the Concentration and Composition of the Hydrocarbons in the Frontal Zones of the Kara Sea

I. A. Nemirovskaya

The distribution and composition of hydrocarbons (HC) – aliphatic and polycyclic aromatic in surface waters (along the route of the ship and stations) in the dissolved and suspended forms, and in the bottom sediments were carry out. It was shown that in the surface waters of the greatest variability in the concentrations of hydrocarbons confined to the frontal zones in the estuary Yenisei (4.8–69 $\mu\text{g/L}$) and part of the trough of St. Anne (5.5–80.4 $\mu\text{g/L}$). Elevated concentrations of aliphatic hydrocarbons were coincided with an increase in fluorescence intensity, chlorophyll and suspended matter and are caused by natural processes, which confirms the structure of the shock wave. Sediments characterized by low concentrations of hydrocarbons in terms of dry weight (an average of 14 $\mu\text{g/g}$, maximum – 36.8 $\mu\text{g/g}$ (st. 5018 layer. 3–17 cm), and in the TOC – 8–0.88 %. As part of alkanes clastic sediments dominated by natural components. A comparison of marginal filters Ob and Yenisei rivers was compared. It is shown that the oil HC, handed down by rivers are deposited in the marginal zone of the filters and do not fall into the open waters of the Kara Sea.