

З.Ю.Реджепова, И.А.Немировская

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

### **УГЛЕВОДОРОДЫ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ И ОСАДКАХ АРКТИЧЕСКИХ МОРЕЙ**

Изучено распределение и состав углеводородов (УВ) – алифатических и полициклических ароматических в поверхностных водах в растворенной и взвешенной формах и в донных осадках на разрезах р.Северная Двина – Белое море, рек Обь и Енисей – Карское море, р.Лена – море Лаптевых. Установлено, что повышенные концентрации алифатических УВ вызваны, в основном, естественными природными процессами. Это подтверждает состав УВ, в которых доминируют природные терригенные алканы. Проведено сравнение геохимического барьера река – море для Северной Двины (2011 – 2015 гг.), Оби (2007 г.), Енисея (2011 г.) и Лены (2015 г.). Показано, что нефтяные УВ, выносимые реками, оседают в зоне река – море и не попадают в открытые морские воды.

*Ключевые слова: углеводороды, поверхностные воды, взвесь, донные осадки, барьер река-море, Арктика*

**Введение.** Состояние окружающей среды Арктики до сих пор остается фрагментарно изученным и вызывает нарастающую озабоченность в связи с образованием «горячих точек», в которых масштабы деградации естественных экосистем достигли опасных значений. Считается, что в этих районах произошло изменение качества среды на фоновом уровне, а концентрации загрязняющих веществ существенно превышают допустимые нормы [1]. Специфика Арктики такова, что серьезные локальные загрязнения могут при определенных условиях приобретать региональный и даже циркумполярный характер, несмотря на то, что хозяйственная деятельность на акваториях арктических морей пока невелика. В данной работе обобщены результаты исследования алифатических углеводородов (АУВ) и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в воде и донных осадках, полученных в устьевых областях Северной Двины, Оби, Енисея и Лены в 2007 – 2015 гг. Взвеси, поступающие с реками, обогащены различными соединениями и становятся своеобразными «геохимическими ловушками», способствующими аккумуляции компонентов речного стока, в том числе и антропогенных [2, 3].

Распространение антропогенных УВ происходит на существующем в природе устойчивом биогеохимическом фоне. Поэтому важно разделять природную и антропогенную составляющие. Последние поступают от источников, связанных с деятельностью человека (добыча, транспортировка, аварийные разливы нефти, промышленные, бытовые стоки, судоходство, атмосферный перенос и выпадение продуктов сгорания топлива). Природные УВ поступают из биогенных источников – продуктов биосинтеза живыми организмами или из продуктов биогеохимического и геохимического преобразования органического вещества, из петрогенных источников – при просачивании из осадочной толщи, пирогенных источников – при сгорании топлива [4].

**Методика исследований.** Взвесь для определения органических соединений (ОС) выделяли из проб поверхностной воды на предварительно прокаленные при 450 °С стекловолоконные фильтры *GF/F* (0,7 мкм) под вакуумом 0,2 атм. 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 боксорером или дночерпателем «Океан».

Для экстракции липидов из воды, взвеси и донных осадков использовали метиленхлорид. 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 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 [4].

Содержание и состав ПАУ определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографе «*LC-20 Prominence*» (*Shimadzu*); колонка – «*Envirosep PP*» при температуре термостата 40 °С. Расчет проводили с помощью программного обеспечения «*LC Solution*».

Определение  $C_{орг}$  в пробах взвесей и донных осадков проводили методом сухого сжигания на анализаторе *AH-7529* [5]. Фильтр (или его часть) или навеску осадка помещали в фарфоровый тигель и использовали обычные процедуры, применяемые при определении  $C_{орг}$  в донных осадках. Чувствительность метода 6 мкг углерода в пробе, точность 3 – 6 относительных %. Для пересчета концентраций УВ в концентрации  $C_{орг}$  использовали коэффициент 0,86 [6].

**Результаты и обсуждение.** Воды окраинных морей – Белого, Баренцева, Печорского, Карского, Лаптевых, Восточно-Сибирского – можно отнести к эстуарно-шельфовым районам, так как они находятся под влиянием рек: Северная Двина, Обь, Енисей, Лена, Печора и др. 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 [1, 7]. Действительно, согласно полученным данным, наиболее высокий диапазон концентраций АУВ приурочен к устьевым областям рек (рис.1), с удалением в пелагиаль их содержание резко снижалось. Геохимический барьер река – море (маргинальный фильтр [2]) играет важнейшую роль в судьбе речного стока. По модели акад. А.П.Лисицына маргинальный фильтр делится на три части: 1) область гравитационного осаждения (выпадение основной части песчаных и крупноалевритовых фракций); 2) область физико-химическая, где происходит сорбция и десорбция; 3) внешняя – биологическая область, где с просветлением воды возрастает продуктивность морских вод.

В межень в устье Северной Двины по направлению к Белому морю содержание АУВ уменьшалось во взвеси в 2,2 раза (от 69 до 32 мкг/л) в 2011 г. (рис.1) и в 5 раз (от 161 до 29 мкг/л) в 2015 г. При смешении речных вод с морскими с увеличением солености происходило не совсем равномерное уменьшение концентраций АУВ, синхронное с содержанием липидов и взвеси:

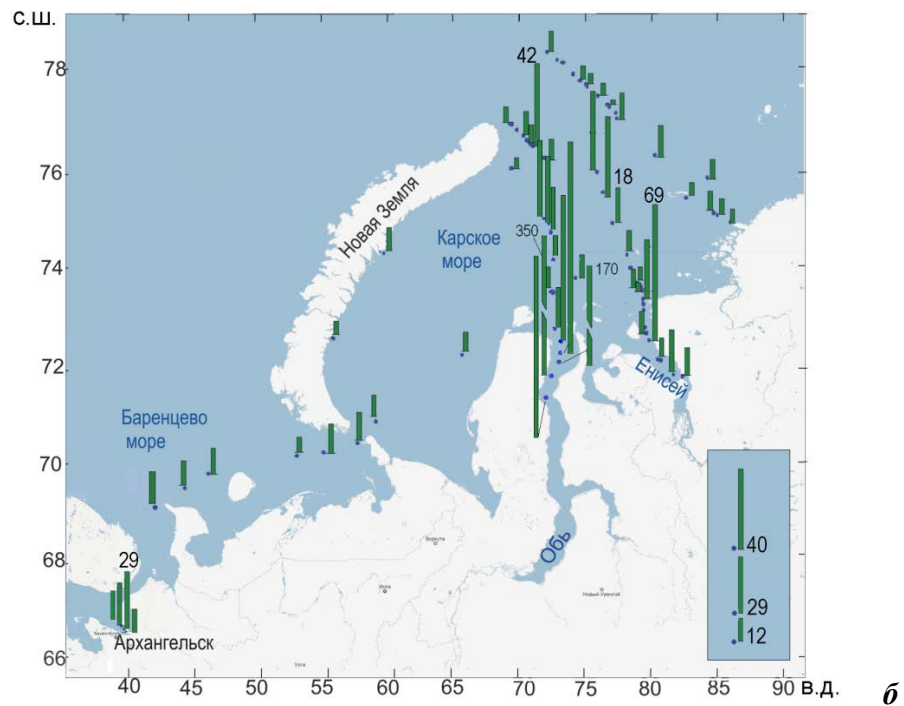
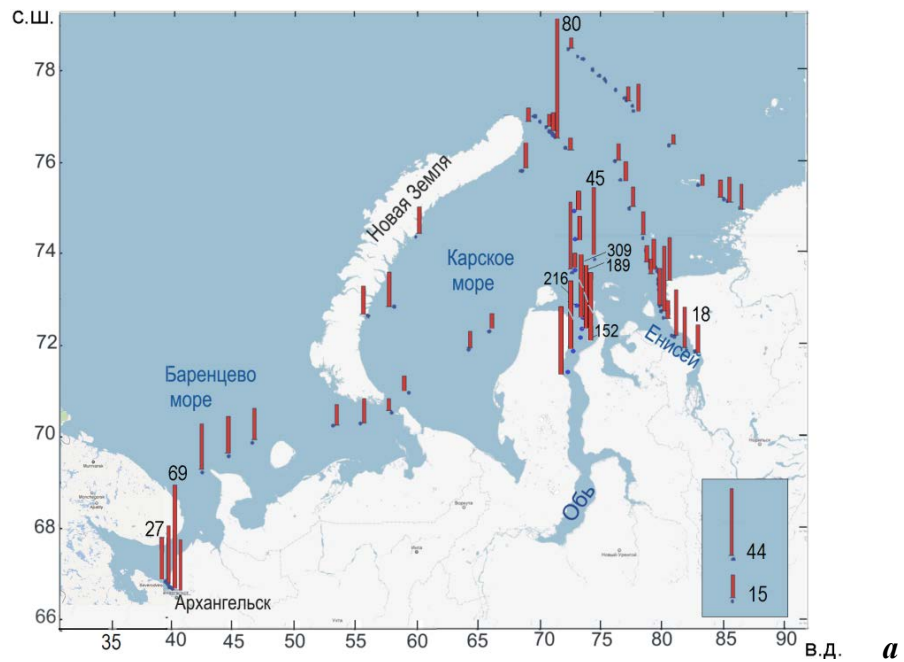


Рис. 1. Распределение алифатических УВ (мкг/л) во взвешенной (а) и растворенной (б) формах в поверхностных водах по маршруту 59 рейса НИС «Академик Мстислав Келдыш» (сентябрь 2011 г.); для сравнения приведено распределение УВ в устье Оби в сентябре 2007 г.

$r(\text{лип-АУВ}) = 0,98$ ,  $r(\text{взвесь-АУВ}) = 0,87$ . При изменении солёности 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 морских водах содержание АУВ достигало фоновых значений (10 мкг/л).

Во время половодья в поверхностных водах во взвеси 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 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. 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 районе городского причала Архангельска и в порту Экономия.

В донных осадках рукавов дельты Северной Двины во время половодья, несмотря на довольно постоянный их литологический состав (преобладала песчано-алевритовая фракция), наблюдалась высокая дисперсность данных как для АУВ (13,1 – 329,4; среднее 105,7;  $\sigma = 73,4$  мкг/г), так и  $C_{орг}$  (0,015 – 3,31 %, среднее 1,02,  $\sigma = 2,98$  %). Обусловлено это множественностью источников поступления ОС. Для всего массива данных гранулометрический фактор при распределении ОС оказывает основное влияние, так как увеличение доли песчанистой фракции уменьшает сорбционную емкость осадка [4, 8]. В целом наблюдалась зависимость между распределением изучаемых соединений и влажности осадков,  $C_{орг}$  и АУВ:  $r(C_{орг} - \text{АУВ}) = 0,81$ . Это может свидетельствовать как об одинаковых путях поступления природных и антропогенных соединений в донные осадки, так и о быстрой трансформации нефтяных УВ. В морских донных осадках фоновые концентрации АУВ обычно ниже 50 мкг/г в илистых и 10 мкг/г в песчанистых, а их доля в составе  $C_{орг} \leq 1$  % [9]. В составе алканов донных осадков дельты Северной Двины, как во время межени, так и во время половодья даже при высоких концентрациях доминировали терригенные гомологи и значения  $CPI$  достигали 2,67 [4].

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 невыветренные нефтепродукты [10], минимально в водах Двинского залива (0,70), а максимально – в сорбционной физико-химической части маргинального фильтра Северной Двины (3,06) [11]. Вопрос о биогенном синтезе полиаренов остается пока дискуссионным и считается, что основные источники ПАУ – пиролитические процессы [12 – 14].

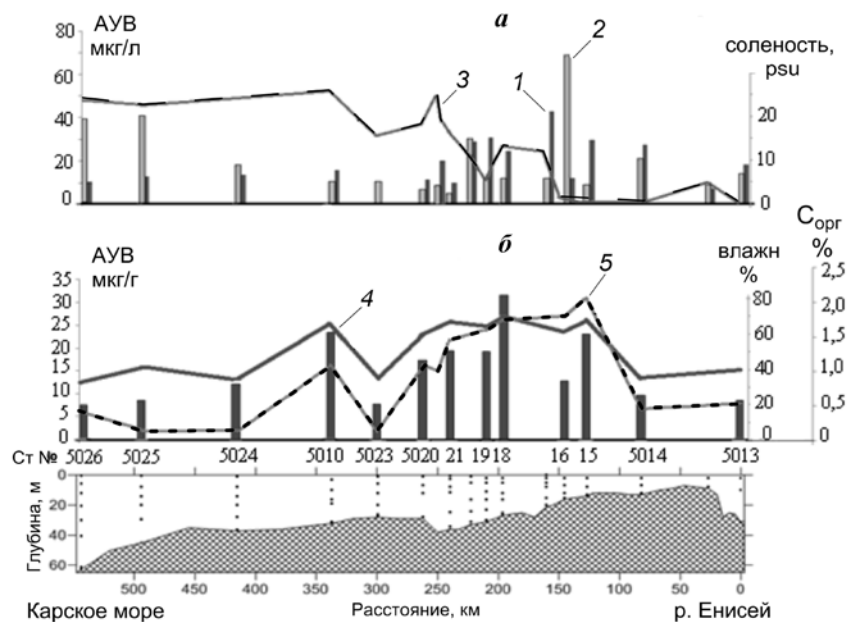
В Карском море максимальный градиент концентраций АУВ в поверхностных водах приурочен к устьевой области р.Обь: для АУВ<sub>р</sub> (в растворенной форме) 291 – 6 мкг/л, а для АУВ<sub>в</sub> (во взвеси) 310 – 10 мкг/л. Флуктуации в содержании АУВ наиболее значительны в диапазоне солёности

0,05 – 9,3 psu, что соответствует летнему состоянию маргинального фильтра арктических морей.

Поверхностный слой донных отложений на разрезе р.Обь – Карское море представлены черными и мелкоалевритовыми илами в мелководной части в Обской губе и крупными алевритами и среднезернистыми песками в мористой части разреза. Изменчивость содержания ОС в поверхностном слое осадков на разрезе р.Обь – Енисей 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, 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 в нижележащие воды и осадок. Эти результаты совпадают с данными, полученными ранее, где содержание ОС в донных осадках неравномерно уменьшалось на разрезе Обская губа – Карское море [12, 14, 15]. В кутовой части Обской губы доля АУВ в составе ОС понижена по сравнению с мористой частью разреза (всего 0,12 и  $0,40 \cdot 10^{-3}$  % 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 и ОС:  $r(\text{Вл.} - C_{орг}) = 0,76$ ;  $r(\text{Вл.} - \text{АУВ}) = 0,51$ ;  $r(\text{Вл.} - \text{ПАУ}) = 0,57$ .

Концентрации растворенных ОС, выносимых Енисеем, даже ниже (4,8 мкг/л), чем на мористых станциях (40 мкг/л) (рис.2). Это отличает устьевую область Енисея от Северной Двины и Оби – арктических рек, протекающих по почвам, богатым гумусом. В центральной части разреза на ст.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 мкг/мг взвеси). Максимум отношения  $\text{АУВ}_в/\text{АУВ}_р = 4,67$  приурочен к ст.5021 с высокой концентрацией взвеси 1,04 мг/л.

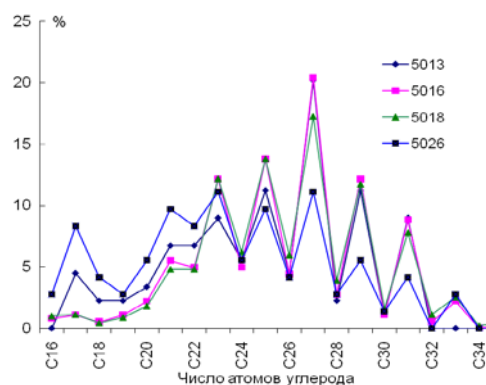
На разрезе р.Енисей – Карское море аккумулятивное АУВ в донных осадках, так же как и в поверхностных водах, происходило в физико-химической области маргинального фильтра (рис.2), где их концентрации достигали в поверхностном слое осадков 32 мкг/г (ст.5018). На конечных станциях разреза их содержание отличалось незначительно: 8,4 – 7,3 мкг/г. Распределение маркеров в составе алканов осадков показало близкий состав УВ в различных частях разреза. Повышенное содержание гомологов  $n\text{-C}_{16}$ ,  $\text{C}_{22}$  может указывать на влияние микробных процессов [4, 16]. Биогенные низкомолекулярные алканы из морского фито- и зоопланктона, как правило, ограничены  $n\text{-C}_{15}$ ,  $n\text{-C}_{17}$  и  $n\text{-C}_{19}$  [17], что свидетельствует о том, что значительное преобладание нечетных гомологов, которое следует наблюдать при более низкомолекулярных  $n$ -алканах, имеют автохтонное происхождение. Для аллохтонных УВ характерен максимум в высокомолекулярной области хроматограмм и с отношением нечетных к четным соединениям ( $CPI$ )  $> 1$  [4]. Считается, что в нефтях алканы имеют плавное распределение гомологов и  $CPI$  в высокомолекулярной области близко к единице [4, 18]. При трансформации нефти в наибольшей степени изменяется количество и состав АУВ [19, 20]. В основном, это происходит за счет потери



Р и с . 2. Распределение на разрезе р.Енисей – Карское море в поверхностных водах концентраций: АУВ во взвешенной (1), растворенной (2) формах и солёности (3) (а), в донных осадках: АУВ (столбцы), влажности (4),  $C_{орг}$  (5) (б) (2011 г.).

низкомолекулярных фракций [21]. При этом легче всего деградируют н-алканы, затем изо-алканы и ароматические соединения. Трансформация антропогенных УВ, транспортируемых реками, несмотря на низкие температуры в морской среде, происходит довольно быстро [22].

Синтезированные биотой изо- и циклоалканы определяют зубчатую форму неразделенного нефтено-ароматического «горба» на хроматограммах [4]. В донных осадках на разрезе р.Енисей – Карское море преобладали соединения, генетически связанные с наземной растительностью: отношение  $\sum C_{(12-24)} / \sum C_{(25-35)} < 1$ , а величина  $CPI > 1$  (рис.3). Доминировали нечетные гомологи  $C_{25} - C_{31}$ , н-алканы преобладали над изопреноидами (пристаном, фитаном). В физико-химической зоне маргинального фильтра р.Енисей величина  $CPI$  достигла значения 4,21 (ст.5019). Напротив, в биологической зоне (ст.5026) повышена доля низкомолекулярных гомологов, среди которых доминировал алкан фитопланктона н- $C_{17}$ , а значение  $CPI$  снижалось до 2,4.



Р и с . 3. Состав алканов в донных осадках на отдельных станциях разреза р.Енисей – Карское море.

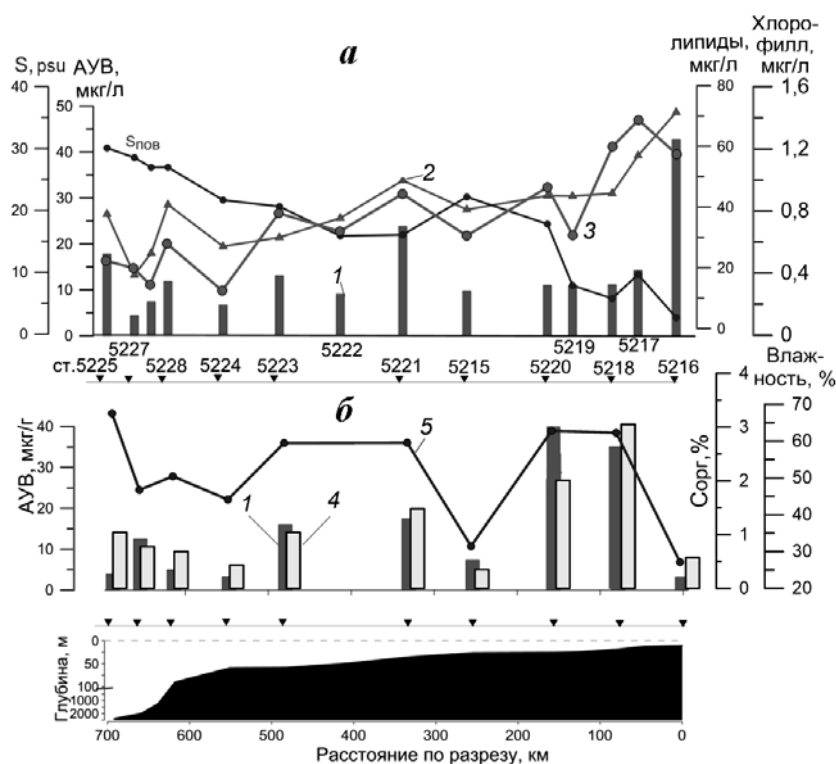
В устьевой области Енисея концентрации как АУВ, так и ПАУ изменялись в меньшем диапазоне, чем в устье Оби. Такое различие

связано с характером пород, слагающих бассейны водосбора этих двух рек. В отличие от Оби, сток Енисея зарегулирован, в результате произошло снижение поступления наносов более чем в 2 раза.

В открытых водах Карского моря и моря Лаптевых в 2015 г. диапазон концентраций АУВ был даже ниже фонового содержания для открытых океанских вод (10 мкг/л), что, скорее всего, обусловлено низкой биологической продуктивностью этих морей. В устье р.Лены концентраций АУВ изменялись в меньшем диапазоне, чем устьевых областях Оби и Енисея: 21 – 4 мкг/л (рис.4).

Здесь также с увеличением солености содержание АУВ резко уменьшалось, а потом изменялось в меньшей мере. Концентрирование АУВ в донных осадках, как и в поверхностных водах, происходит в физико-химической области маргинального фильтра ст.5218 – 5220. В донных отложениях с глубиной захоронения влажность осадков и содержание  $C_{орг}$  закономерно уменьшались, синхронно уменьшалось обычно и концентрация УВ. Исключение наблюдалось на отдельных станциях полигона сипов, где происходит подпитка АУВ из толщи осадков.

**Заключение.** Установлена значительная межгодовая изменчивость концентраций УВ (особенно в поверхностных водах) во взвеси и донных осадках. Их изменчивость контролируется гидродинамическим режимом, и рост содержания УВ совпадает с увеличением концентраций взвеси и хлорофилла «а».



Р и с . 4 . Распределение на разрезе р.Лена – море Лаптевых в 2015 г.: в поверхностных водах во взвеси: АУВ (1), липидов (2), хлорофилла (3) и солености (а) и в донных осадках: АУВ (1),  $C_{орг}$  (4) и влажности (5) (б).

Изменение состава АУВ приводит к тому, что во взвеси поверхностных вод доминируют низкомолекулярные автохтонные алканы. В процессе седиментации количество автохтонных алканов уменьшается. Поэтому в осадках преобладают, как правило, более устойчивые аллохтонные (терригенные) алканы.

На всех рассмотренных разрезах река – море (р.Северная Двина, Обь, Енисей и Лены) распределение УВ подчиняется закономерностям маргинального фильтра. Их аккумуляция в поверхностных водах и в донных осадках происходит в физико-химической зоне и в пелагиаль поступают сравнительно чистые воды.

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

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 фундаментальных исследований Президиума РАН №3 «Биогеохимические исследования...» и гос. задания 0149-2014-0038 «Геолого-геохимические исследования...».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Диагностический анализ состояния окружающей среды арктической зоны Российской Федерации (расширенное резюме).*– М.: Научный мир, 2011.– 124 с.
2. *Лисицын А.П.* Маргинальный фильтр океанов // *Океанология.*– 1994.– т.4, № 5. – С.735-747.
3. *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.
4. *Немировская И.А.* Нефть в океане (загрязнение и природные потоки).– М.: Научный мир, 2013.– 432 с.
5. *Люцарев С.В.* Определение органического углерода в морских донных отложениях методом сухого сжигания // *Океанология.*– 1986.– т.26, № 4.– С.704-708.
6. *Методы исследования органического вещества в океане.*– М.: Наука, 1980.– 343 с.
7. *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.
8. *Venkatesan M.I., Naidu A.S., Blanchard A.L., Misra D., Kelley J.J.* Historical changes in trace metals and hydrocarbons in nearshore sediments, Alaskan Beaufort Sea, prior and subsequent to petroleum-related industrial development: Part II. Hydrocarbons // *Mar. Poll. Bull.*– 2013.– 77.– P.147-164.
9. *Немировская И.А.* Изменчивость концентраций и состава углеводородов во фронтальных зонах Карского моря // *Океанология.*– 2015.– т.55, № 4.– С.497-507.
10. *Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А.* Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов.– Л.: Гидрометеиздат, 1988.– 224 с.
11. *Немировская И.А., Травкина А.В., Трубкин И.П.* Углеводороды в водах и донных осадках Белого моря // *Проблемы Арктики и Антарктики.*– 2015.– № 3 (105).– С.77-89.



12. *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.
13. *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.
14. *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.
15. *Петрова В.И., Батова Г.И., Куршова А.В. и др.* Органическое вещество донных осадков Обской губы: распределение, природа, источники // *Геохимия*.– 2010.– № 2.– С.151-163.
16. *AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme).* Persistent organic pollution in the Arctic.– Oslo: AMAP, 2007.– Chapter 4.– 87 p.
17. *Tolosa I., Mora S., Sheikholeslami M.R. et al* Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments // *Mar. Poll. Bull.*– 2004.– v.48.– P.44-60.
18. *Yunker M.B., Robie W.M., Snowdon R.L., Brian R., Fowler B.R.* Alkane distributions in Arctic Ocean sediments. Reply to Alkane and PAH biomarkers as tracers of terrigenous organic carbon in Arctic Ocean sediments // *Organic Geochemistry*.– 2012.– 50.– P.80-83.
19. *Израэль Ю.А., Цыбань А.В.* Антропогенная экология океана.– Л.: Гидрометеоздат, 1989.– 528 с.
20. *NRC.* Oil in the Sea III: Inputs, Fates, and Effects.– Washington D.C.: NAS, 2003.– 265 p.
21. *Немировская И.А., Реджепова З.Ю., Трубкин И.П.* Трансформация углеводородов в зоне река – море в Арктике // *Проблемы Арктики и Антарктики*.– 2016.– № 2.– С.64-79.
22. *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.

Материал поступил в редакцию 12.02.2016 г.  
После доработки 05.09.2016 г.

Z.U.Redzhepova, I.A.Nemirovskaya

#### **NATURAL AND ANTHROPOGENIC HYDROCARBONS IN ECOSYSTEM OF ARCTIC SEAS**

Data on the distribution and composition of hydrocarbons (HCs) – aliphatic and polycyclic aromatic in surface waters in dissolved and suspended forms, and in bottom sediments were presented. It was found that increased concentrations of aliphatic hydrocarbons caused mainly by natural processes. It is confirmed by the composition of the hydrocarbons, in which natural homologues dominate. A comparison of the marginal filter of the rivers North Dvina (2011 – 2015), Ob (2007), Yenisey (2011) and Lena (2015) is realized. It is shown that petroleum hydrocarbons that are brought by rivers, settle in the area of river-sea, and do not pass into the open waters of the sea.

**KEYWORDS:** *hydrocarbons, surface waters, suspension, bottom sediments, river – sea barrier, the Arctic*