ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. НАУКИ О ЗЕМЛЕ, 2021, том 498, № 1, с. 46–51

ГЕОХИМИЯ

УДК 504.4.054:550.47

СОДЕРЖАНИЕ И СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ВО ВЗВЕСИ И ДОННЫХ ОСАДКАХ В КАРСКОМ МОРЕ В ПЕРИОД СХОДА СЕЗОННОГО ЛЬДА

© 2021 г. И. А. Немировская[1, *], академик РАН М. В. Флинт[1], В. А. Артемьев[1], А. В. Храмцова[1], И. С. Халиков[1]

Поступило 21.01.2021 г.
После доработки 04.02.2021 г.
Принято к публикации 04.02.2021 г.

Приводятся первые данные по содержанию органических соединений (ОС) – $C_{орг}$, липидов, углеводородов (алифатических – АУВ и полициклических ароматических – ПАУ) во взвеси поверхностных вод и в донных осадках в западной части Карского моря и в Обской губе в период схода сезонного льда (июль 2019 г.). Наиболее высокое содержание ОС и взвеси в поверхностных водах установлено в Обской губе: АУВ – до 325 мкг/л, ПАУ – до 15 нг/л, взвеси – до 15.5 мг/л. В самом море концентрации АУВ увеличивались в среднем от 20 до 59 мкг/л, что связано с паводком. На геохимическом барьере Обская губа – Карское море происходит резкое уменьшение всех компонентов ОС, поставляемых речным стоком. Добыча углеводородов и интенсификация судоходства в южной части Карского моря влияют на состав АУВ и ПАУ. Разложение автохтонной взвеси и содержащихся в ней ОС в процессе седиментации приводит к тому, что в донных осадках, в отличие от поверхностных вод, не наблюдался рост концентраций $C_{орг}$, АУВ и ПАУ.

Ключевые слова: органические соединения, $C_{орг}$, липиды, алифатические углеводороды, полициклические ароматические углеводороды, взвесь, донные осадки, Обская губа, паводок

DOI: 10.31857/S2686739721050121

Трансарктические исследования, проведенные в эпиконтинентальной Арктике от Карских Ворот до 168° в.д., в геохимических барьерных зонах река (Обь, Енисей, Лена, Хатанга, Индигирка, Колыма) – море (Карское, Лаптевых, Восточно-Сибирское) в 2007–2018 гг. установили, что максимальный диапазон концентраций органических соединений (ОС) – $C_{орг}$, липидов и различных углеводородных классов (алифатических углеводородов – АУВ и полициклических ароматических углеводородов – ПАУ), а также взвеси приурочен к устьевой области Оби [1]. Изменения в величинах ОС в разные годы исследования были связаны с соленостью вод и сезоном (табл. 1).

Биологическая продуктивность Обской губы формируется в период открытой воды, при этом ее максимум приходится на короткий период биологической весны, сразу после схода льда [2, 3]. Значительные различия в концентрациях ПАУ в водах и осадках наблюдались в Обской губе в 2010 г. и были связаны с периодом наблюдений: при интенсивном стоке (с 29 июля по 17 августа) и при низком стоке (с 18 сентября по 7 октября) [4]. Основное количество ПАУ в поверхностных водах содержалось во взвеси, и их концентрации в летний сезон были в 35–40 раз выше, а осенний – в 25–30 раз выше, чем в растворенной форме. При этом как летом, так и осенью повышенное содержание ПАУ приурочено к зонам смешения вод: в южной части Обской губы при впадении р. Таз, в северной части – при смешении вод Оби и Карского моря.

Строительство и функционирование порта Сабетта на западном берегу Обской губы, предназначенного для обеспечения перевалки углеводородного сырья Южно-Тамбейского газоконденсатного месторождения на Ямале, и сопутствующая интенсификация судоходства должны влиять на экологическую ситуацию в этом районе. При сооружении канала к порту Сабетта с 2014 г. в летний период проводили активные дноуглубительные работы с общим объемом выбранного грунта около 70 млн. м^3 [5]. Это должно было привести к увеличению количества взвеси в воде. Действительно, в июле 2016 г. содержание взвеси на разрезе (в среднем 10.3 мг/л) было значительно выше, а концентрации АУВ, которые имеют, как

[1] *Институт океанологии им. П.П. Ширшова Российской академии наук, Москва, Россия*
**E-mail: nemir44@mail.ru*

Таблица 1. Содержание органических соединений и взвеси в поверхностных водах Карского моря

Год, месяц	*n*	Липиды, мкг/л		АУВ, мкг/л		Взвесь, мг/л		S, PSU
		Интервал	Средн.	Интервал	Средн.	Интервал	Средн.	
р. Обь–Карское море								
2007.09	12	25–427	182	10–310	101	0.32–34.37	11.62	0.1–20.7
	$14_р$*	27–748	174	6–456	90			
2016.07	13	14–33	163	3–102	40	0.25–10.64	10.31	0.0–31.5
2017.09	5	22–484	166	5–365	100	0.17–5.47	3.52	2.7–25.3
2018.09**	4	35–119	52	17–29	22	0.63–1.85	0.90	24.9–30.0
2019.07	12	192–1637	578	62–514	325	2.93–15.5	7.47	0.16–7.56
Западная часть Карского моря								
2019.07	9	64–98	89	51–66	59	0.05–1.07	0.30	28.4–34.5
р. Енисей – Карское море								
2011.09	14	22–236	83	7–149	20	0.34–2.93	1.3	0.07–27.93
	$15_р$	22–134	40	5–69	18			

Примечание. * $4_р$ и $15_р$ концентрации в растворенной форме, все остальные пробы – во взвеси. ** Пробы отбирали на шельфе Карского моря.

природное, так и нефтяное происхождение (НУ) [6], наоборот, ниже (табл. 1). Резкое снижение (почти в 3 раза до 3.52 мг/л) концентрации взвеси произошло после окончания строительства канала в сентябре 2017 г. Напротив, содержание АУВ, особенно в южной части губы, возросло до 365 мкг/л (86 мкг/мг взвеси). В составе алканов в низкомолекулярной области доминировали выветренные НУ [1], что, вероятно, обусловлено интенсификацией судоходства в этом районе.

С целью определения сезонной изменчивости содержания и состава ОС ($C_{орг}$, липидов, АУВ и ПАУ) были проанализированы пробы поверхностных вод и донных осадков, отобранные в западной и центральной частях Карского моря и в Обской губе в июле 2019 г. (76 рейс НИС “Академик Мстислав Келдыш”, рис. 1а).

Работы в Карском море были проведены сразу после схода сезонного льда. Пробы на станциях 6221 и 6222 (рис. 1а) согласно спутниковым данным были отобраны через 0–5 дней после таяния льда, а на станциях 6223–6225 и 6234 – непосредственно у ледовой кромки. Пробы поверхностной воды отбирали на подходе к станциям, чтобы исключить загрязнение от судна; поверхностный слой донных осадков (0–1 и 0–2 см) отобран мультикорером. Количество взвеси определяли гравиметрически после выделения на ядерные фильтры; исследование ОС проводили на стекловолокнистых фильтрах GF/F. Концентрацию липидов и АУВ определяли методом ИК-спектрофотометрии, содержание и состав алканов – методом газовой хроматографии, ПАУ – методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, $C_{орг}$ – методом сухого сожжения. Подробности методических процедур описаны в [6, 7].

Полученные данные показали, что на станциях у пролива Карские Ворота и вдоль восточного побережья Новой Земли (станции 6220–6225, рис. 1а) содержание взвеси изменялось от 0.05 мг/л (ст. 6221, шельф Новой Земли) до 1.07 мг/л (ст. 6234 у границы льда). При таянии сезонных льдов поверхностная соленость у их границы снижалась на ~5 PSU (до 27.7 PSU) и освобождался включенный в лед материал. У кромки льдов формируются условия для роста концентраций хлорофилла и биогенной взвеси [7], и в наших наблюдениях ее количество возросло более, чем в 5 раз – с 0.11 до 0.58 мкг/л. В меньшей степени изменялось содержание липидов и АУВ, концентрации которых оказались довольно постоянными (рис. 1б): 51–66 мкг/л при средней величине 59 мкг/л и стандартном отклонении ±4.6 мкг/л (7.8% от средней). Аналогичное поведение взвеси и АУВ авторы наблюдали на разрезе вдоль антарктического побережья [7], где рост содержания взвеси происходил синхронно с увеличением концентрации хлорофилла *a*. При этом величины АУВ почти не изменялись, так как они не являются доминирующей фракцией при биосинтезе.

На ст. 6244, расположенной во внешней части Обского эстуария (рис. 1а), при уменьшении солености до 6.1 PSU, наблюдался резкий рост всех изучаемых компонентов (рис. 1б): взвеси в 2.7 раза (до 2.93 мг/л), липидов – в 4.5 раза (до 417 мкг/л), АУВ – в 2.5 раза (до 169 мкг/л). В Обской губе с уменьшением солености с севера на юг тенденция сохранялась. Количество взвеси по сравне-

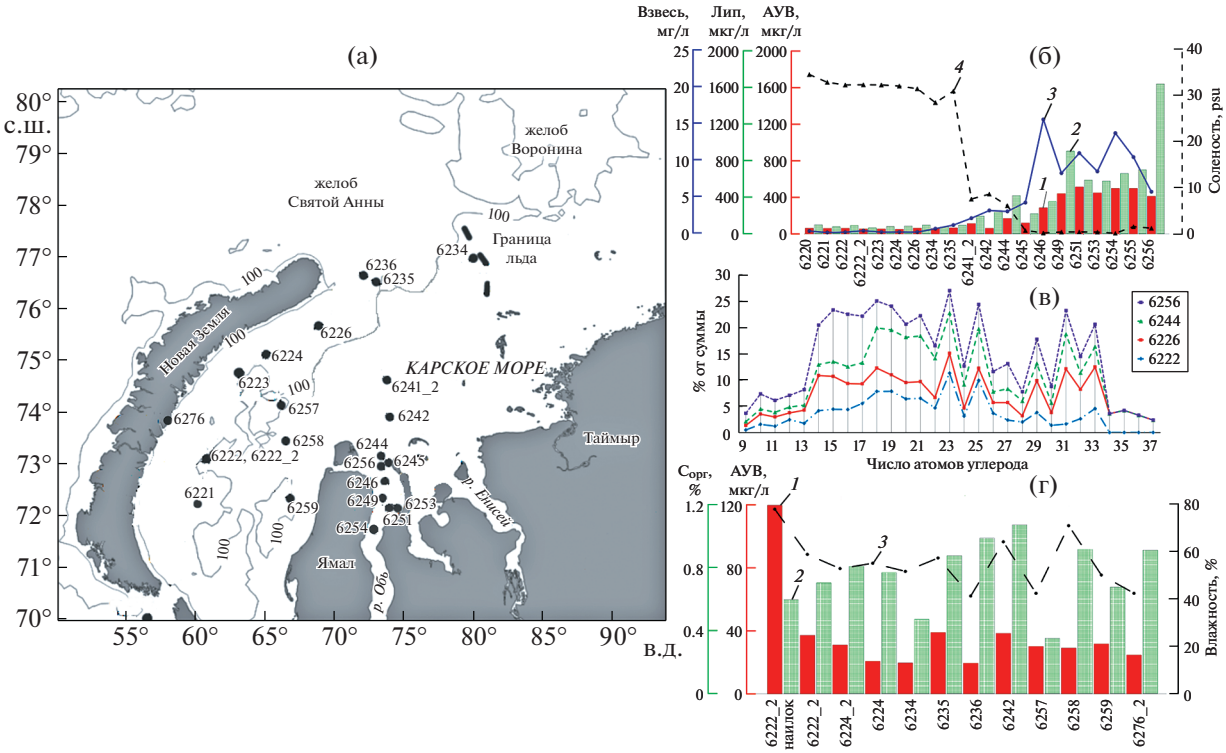

Рис. 1. Положение станций отбора проб в 76 рейсе НИС “Академик Мстислав Келдыш” в июле 2019 г. – (а); распределение: *1* – АУВ, *2* – липидов, *3* – взвеси, *4* – солености в поверхностных водах – (б); состав алканов во взвеси поверхностных вод на различных станциях – (в); распределение *1* – АУВ, *2* – $C_{орг}$, и 3 – влажности в поверхностном слое донных осадков – (г).

нию с открытыми районами Карского бассейна увеличилось в среднем в 31 раз (до 9.41 мг/л), а АУВ – в среднем в 6.2 раза (до 372 мкг/л). При величине ПДК для нефтяных УВ 50 мкг/л [6] их концентрация достигала 7.4 ПДК. Максимум взвеси (15.5 мг/л), в отличие от максимальных величин АУВ, был приурочен к ст. 6246 при поверхностной солености 0.22 PSU (рис. 1). Южнее их количество снижалось и затем вновь увеличивалось на ст. 6254 до 13.62 мг/л при солености 0.16 PSU. Содержание АУВ также возрастало на входе в Обскую губу от ст. 6245 к ст. 6246 в 1.8 раза – до 114 мкг/л. Южнее в акватории Обской губы среднее содержание взвеси и АУВ достигало соответственно 9.78 и 469 мкг/л (9.4 ПДК для нефтяных УВ). Наблюдавшиеся связи в распределении АУВ и липидов ($r = 0.79$), АУВ и взвеси ($r = 0.85$), а также липидов и взвеси ($r = 0.55$) указывали, в основном, на природный биогенный состав изучаемых соединений.

Среди алканов во взвеси в основном преобладали низкомолекулярные гомологи, так как отношение $(\sum(C_9 + C_{24})/\sum(C_{25} + C_{37}) = L/H$ изменялось в интервале 0.92–2.29 (в среднем 1.84). Плавный характер распределения алканов (рис. 1в) может свидетельствовать о влиянии на их состав выветренных нефтяных УВ. Последнее также подтверждалось доминированием фитана над пристаном, так как отношение $i\text{-}C_{19}/i\text{-}C_{20}$ в среднем составляло 0.56, а отношение C_{17}/C_{25} было лишь незначительно выше 1 (в среднем 1.15).

Концентрации ПАУ в поверхностных водах Карского моря были низкими, в среднем 1.6 нг/л, их количество существенно возрастало в Обской губе – в среднем до 14.7 нг/л. В составе ПАУ доминировали наиболее стабильные полиарены: фенантрен и флуорантен [8, 9] (рис. 2а). При этом содержание нафталинов и высокомолекулярных полиаренов в основном было ниже чувствительности их определения. Только на ст. 6254 в Обской губе в низкомолекулярной области выделялся пик 2-метилнафталина, характерный для нефтяных ПАУ. Незначительное присутствие пирогенных ПАУ в пробах также подтверждает отношение фенантрен/антрацен, которое колебалось в интервале 65–190, так как только при значениях <10 это отношение указывает на существенную долю продуктов сгорания судового топлива в составе ПАУ. Отношение флуорантен/(флуорантен + пирен), которое при значениях <0.5 маркирует пирогенные ПАУ [9, 10], в наших определениях в среднем составило 0.62. Это также подтверждает незначительное влияние продуктов сгорания судового топлива на их состав.

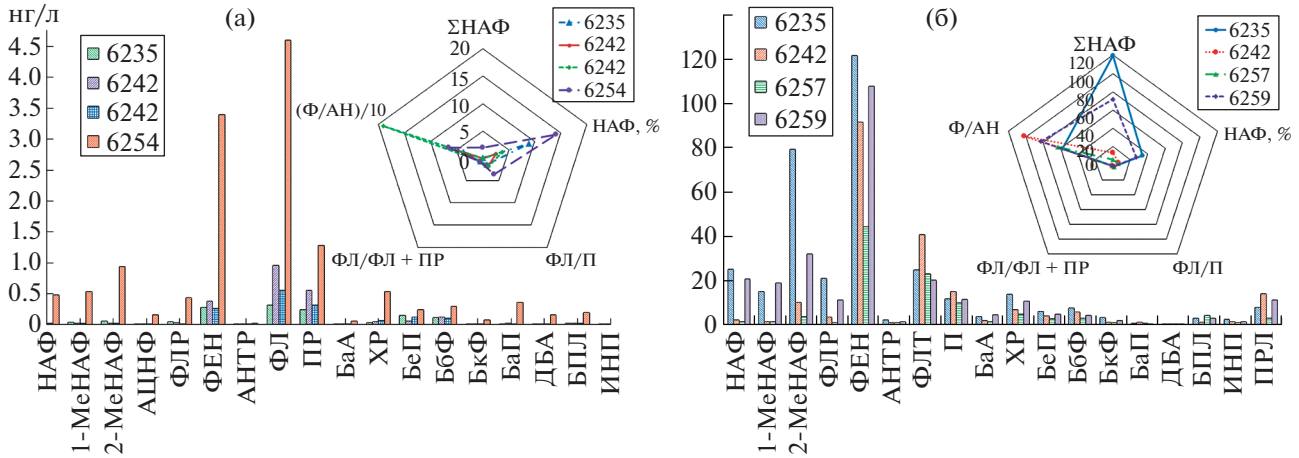

Рис. 2. Состав ПАУ во взвеси поверхностных вод – (а) и в донных осадках – (б) на отдельных станциях. На вставках распределение основных маркеров в составе ПАУ. НАФ – нафталин, 1-МеНАФ – 1-метилнафталин, 2-МеНАФ – 2-метилнафталин, АЦНФ – аценафтен, ФЛР – флуорен, ФЕН – фенантрен, АНТР – антрацен, ФЛ –флуорантен, ПР – пирен, БаА – бенз(а)антрацен, ХР – хризен, БеП – бенз(е)пирен, БаП – бенз(а)пирен, ББФ – бенз(б)флуорантен, БкФ – бенз(к) флуорантен ДБА – дибенз(a, h)антрацен, БПЛ – бенз(g,h,i)перилен, ИНД – инден[1,2,3-c,d]пирен, ПРЛ – перилен.

Исследованные донные осадки относились к алевропелитам, в которых средние концентрации $C_{орг}$ составили 0.78%, АУВ – 29 мкг/г, влажность – 53.2% (табл. 2). Диапазон измеряемых концентраций был в основном обусловлен изменчивостью гранулометрического состава осадков, о чем свидетельствует зависимость в распределении АУВ и $C_{орг}$: $r = 0.76$. В составе АУВ доминировали нечетные алканы C_{23}–C_{33}, и значения CPI изменялись в интервале 2.44–3.30. На преимущественно терригенный состав АУВ указывают также низкие значения отношений L/H = 0.62 и $C_{17}/C_{25} = 0.12$.

Для анализа ОС в донных осадках на ст. 6222-2 из пробы мультикорера была отобрана подпроба наилка, верхний тонкий, легко взмучиваемый слой осадка. Наилок – это переходная форма материала между придонной взвесью и донным осадком [11]. Химический состав взвеси гораздо более подвержен сезонным изменениям, чем донные отложения. В наилке содержание всех исследованных компонентов было выше, чем в верхнем слое уплотненных донных осадков. Его влажность составляла 77.6%, содержание $C_{орг}$ – 2.05% и АУВ – 120 мкг/г. При этом количество АУВ было более чем в 3 раза выше по сравнению со слоем 0–1 см поверхностного осадка. Напротив, концентрация алканов при переходе от наилка к осадку увеличилась от 0.7 до 0.9 мкг/г за счет уменьшения низкомолекулярных и роста нечетных высокомолекулярных гомологов. Значения CPI (отношение нечетных к четным алканам в высокомолекулярной области) возрастали от 2.68 до 3.09.

Таблица 2. Содержание УВ в поверхностном слое донных осадков Карского моря

Год	*n*	Литологический тип	Влажность, (среднее), %	АУВ, мкг/г Интервал (среднее)	$C_{орг}$, % Интервал (среднее)
			р. Обь–Карское море		
2007	4	Песок	31.2	5.4–11.4 (8.2)	0.20–0.79 (0.39)
		Алевропелит	72.9	5–42 (19)	0.63–2.36 (1.45)
2016	5	Песок	36.3	5.1–13.0 (9.0)	0.14–0.67 (0.35)
	9	Алевропелит	69.8	3.5–42.6 (21)	0.30–1.38 (1.07)
2017	4	Алевропелит	65.4	14.7–43.6 (26)	0.64–1.55 (1.14)
2019	1*	Алевропелит	63.9	38	1.07
			Западная часть Карского моря		
2019**	10	Алевропелит	52.1	20–37 (28)	0.35–0.99 (0.75)

Примечание. * ст. 6242, ** Остальные станции, рис. 1г.

Концентрация ПАУ в наилке была ниже, чем в поверхностном слое донных осадков – 300 и 346 нг/г соответственно. Состав наилка по содержанию нафталинов (32.2%) был в 7 раз выше по сравнению с верхним слоем осадка (4.6%).

Содержание ПАУ в донном осадке на внутреннем Карском шельфе, прилежащем к Обской губе (ст. 6242), составляло 328 нг/г, и было выше их средней концентрации в других районах моря – 252 нг/г. Состав ПАУ отличался от взвеси значительной долей 1-метилнафталина, что указывает на нефтяное происхождение полиаренов [9]. Минимальное содержание нафталинов (5.9%) установлено в Карском море на ст. 6236 у северной оконечности Новой Земли, а максимальное (50%) – на ст. 6258 на шельфе центральной части западной половины бассейна. Низкая доля 6-ядерных ПАУ (1–15%) и низкие концентрации бенз(а)пирена (в среднем 0.75 нг/л) подтверждают незначительное влияние продуктов пиролиза органического сырья. Наши данные укладывались в широкий интервал изменчивости концентраций ПАУ в верхнем слое донных осадков в различных районах Карского моря: 52–353 нг/г [9].

Резюмируя полученные данные, можно заключить, что в сезон схода льда в июне 2019 г. средние величины содержания липидов и АУВ (89 и 59 мкг/л соответственно) во взвеси в Карском море были значительно выше, чем их концентрации в осенний сезон 2018 г. (52 и 22 мкг/л соответственно; табл. 1). Последнее связано с интенсивным развитием фитопланктона в период и после схода сезонного льда [3, 7], когда биологическая продукция достигает годового максимума, и в море поступают основные объемы континентального стока [14]. Вегетация морского фитопланктона как на нижней кромке льда, так и в подледной воде начинается уже с конца февраля [12], в результате чего продуцируются значительные объемы автохтонных ОС [13, 14]. Состав АУВ и ПАУ в южной части Карского моря указывал на влияние нефтяных УВ, связанных с добычей углеводородного сырья и интенсификацией судоходства.

На границе Обская губа–Карское море распределение изученных компонентов определяется процессами на геохимическом барьере (маргинальном фильтре [15]), формирующемся в области эстуарной фронтальной зоны. На фоне начальной стадии смешения речных и морских вод при резком изменении солености происходит образование взвесей и ОС. При этом наблюдались локальные максимумы и минимумы в их распределении (рис. 1б), что определяется широтными смещениями эстуарной фронтальной зоны из-за приливов и ветрового воздействия. Влияние речного стока в июле 2019 г. в северном направлении прослеживалось до области перехода от внутреннего мелководного шельфа к внешнему шельфу (76°34 с.ш.; ст. 6235, рис. 1а), где наблюдалось повышенное количество взвеси.

Быстрое разложение автохтонной взвеси и содержащихся в ней ОС в процессе седиментации привело к тому, что в раннелетний сезон в донных осадках, в отличие от поверхностных вод, не наблюдался рост концентраций $C_{орг}$, АУВ и ПАУ (табл. 2). Качественный и количественный состав ОС в воде и осадках Обской губы указывал на быструю утилизацию не только компонентов, поступающих с речным стоком, но и продуцируемых локально в самой губе.

Приведенные различия между взвесью, наилком и верхним слоем донных осадков могут указывать на быструю трансформацию ОС в процессах раннего диагенеза, так как интенсивное образование взвеси при дноуглубительных работах, при таянии льда или короткопериодном изменении первичной продукции существенно меньше скорости “типично геологических” процессов в толще донных осадков.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Результаты получены в рамках государственного задания (тема № 0149-2019-0007), обобщение результатов и подготовка к публикации – при поддержке РНФ проект 19-17-00234.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Немировская И.А., Реджепова З.Ю., Лисицын А.П.* Углеводороды поверхностных вод на трансарктическом разрезе //ДАН. 2019. Т. 486. № 3. С. 77–81.
2. *Лапин С.А.* Специфика формирования зон повышенной продуктивности в Обском эстуарии // Труды ВНИРО. 2014. Т. 152. С. 146–154.
3. *Суханова И.Н., Флинт М.В., Маккавеев П.Н., Сахарова Е.Г., Федоров А.В., Недоспасов А.А.* Структура фитоценозов Енисейского эстуария и прилежащего Карского шельфа в поздневесенний период // Океанология. 2020. Т. 60. № 6. С. 858–875.
4. *Немировская И.А., Монько А.Н.* Углеводороды в воде и донных осадках Карского моря // Геология морей и океанов. М. ГЕОС, 2013. Т. 4. С. 253–258.
5. *Введенский А.Р., Дианский Н.А., Кабатченко И.М. и др.* Расчет и анализ ожидаемого воздействия гидротехнического сооружения на экологическую обстановку и донную топографию акватории при строительстве подходного канала к порту Сабетта // Вестник МГСУ. 2017. Т. 12. Вып. 5 (104). С. 480–489.
6. Качество морских вод по гидрохимическим показателям. Ежегодник 2018 / Под ред. А.Н. Коршенко. М.: Наука, 2019. 190 с.
7. *Немировская И.А.* Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М.: Научный мир. 2013, 432 с.
8. *Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А.* Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеоиздат, 1988. 224 с.

9. *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.
10. *Yunker M.B., Macdonald R.W., Ross P.S., et al.* Alkane and PAH Provenance and Potential Bioavailability in Coastal Marine Sediments Subject to a Gradient of Anthropogenic Sources in British Columbia, Canada // Organic Geochemistry. 2015. № 89–90. P. 80–116.
11. *Леин А.Ю., Маккавеев П.Н., Саввичев А.С.* и др. Процессы трансформации взвеси в осадок в Карском море // Океанология. 2013. Т. 53. № 5. С. 643–679.
12. *Сажин А.Ф., Мошаров С.А., Романова Н.Д. и др.* Планктонное сообщество Карского моря ранней весной // Океанология. 2017. Т. 57. № 1. С. 246–248.
13. *Гершанович Д.Е., Елизаров А.А., Сапожников В.В.* Биопродуктивность океана М.: ВО “Агропромиздат”, 1990. 236 с.
14. *Флинт М.В., Поярков С.Г., Римский-Корсаков Н.А., Мирошников А.Ю.* Экосистемы морей Сибирской Арктики – 2019: весенние процессы в Карском море (76-й рейс научно-исследовательского судна “Академик Мстислав Келдыш”) // Океанология, 2020. Т. 60. № 1. С. 154–157.
15. *Лисицын А.П.* Современные представления об осадкообразовании в океанах и морях. Океан как природный самописец взаимодействия геосфер Земли / В кн. Мировой океан Т. 2. М.: Науч. мир, 2014. С. 331–571.

CONTENT AND COMPOSITION OF ORGANIC COMPOUNDS IN SUSPENDED MATTER AND BOTTOM SEDIMENTS IN THE KARA SEA DURING THE PERIOD OF SEASONAL ICE

I. A. Nemirovskaya[a, #], Academician of the RAS M. V. Flint[a], V. A. Artemiev[a], A. V. Khramtsova[a], and I. S. Khalikov[a]

[a] *Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*
[#] *E-mail: nemir44@mail.ru*

The first data on the content of organic compounds (OCs) – C_{org}, lipids, hydrocarbons (aliphatic – AHCs and polycyclic aromatic – PAHs) in the suspended particulate matter (SPM) of the surface waters and in bottom sediments in the western Kara Sea and in the Ob Bay during the period of seasonal ice melting (July 2019) are considered. The highest content of OCs and SPM in surface waters was found in the Ob Bay: AHCs – up to 325 μg/L, PAHs – up to 15 ng/L, and SPM – up to 15.5 mg/L. In the sea itself, the AHC concentrations increased on average from 20 to 59 μg/L, which was associated with the flood. At the geochemical barrier of the Ob Bay – the Kara Sea, there is a sharp decrease in all OC components supplied by river runoff. The production of hydrocarbons and the intensification of shipping in the southern part of the Kara Sea affect the AHCs and PAHs composition. During sedimentation, the decomposition of autochthonous SPM including the OCs, leads to the fact that in the bottom sediments, unlike the surface waters, there was no growth in the concentrations of C_{org}, AHCs and PAHs.

Keywords: organic compounds, sorghum, lipids, aliphatic hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons, suspension, bottom sediments, Ob Bay, flood