

УДК 550.47:556.54

ИЗУЧЕНИЕ ПОСЛЕДСТВИЙ АВАРИЙНОГО РАЗЛИВА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА В НОРИЛЬСКЕ

© 2021 г. Ю. С. Глянцева¹, И. А. Немировская^{2,*}, академик РАН М. В. Флинт²

Поступило 20.07.2021 г.

После доработки 05.08.2021 г.

Принято к публикации 09.08.2021 г.

Изучение донных осадков водных объектов Норило-Пясинской водной системы (29 июля–13 августа 2020 г.) после аварийного разлива дизельного топлива на ТЭЦ-3 ПАО ГМК “Норильский никель” 29 мая 2020 г. показало, что среднее содержание алифатических углеводородов (УВ) уменьшалось в последовательности (мкг/г): устье р. Амбарная (1914, $\sigma = 3428$) > руч. Безымянный – р. Далдыкан – р. Амбарная (1000, $\sigma = 1351$) > р. Пясино (27, $\sigma = 17$) > оз. Пясино (15, $\sigma = 6$). Загрязнение распространилось по речному стоку на расстояние до 31 км от места разлива и не попало в оз. Пясино. В результате трансформации состав алифатических УВ в донных осадках не соответствовал углеводородному составу ДТ даже в наиболее загрязненных районах. Содержание полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) резко уменьшалось по мере удаления от источника загрязнения (от 3865 до 56 нг/г). При этом в их составе доминировали наряду с фенантеном нафталины (в основном 2-метилнафталин), доля которых значительна не только в осадках рек Амбарная и Далдыкан, но и в реках Норилка и в устье р. Пясино, что может быть обусловлено и другими источниками загрязнения (бочки ГСМ и водный транспорт).

Ключевые слова: аварийный разлив, донные осадки, хлороформенный битумоид, алифатические углеводороды, алканы, полициклические ароматические углеводороды

DOI: 10.31857/S2686739721110050

29 мая 2020 г. на ТЭЦ-3 в Норильске из-за внезапного проседания опор резервуара произошел разлив дизельного топлива (ДТ). В резервуаре на момент аварии находилось около 21 тыс. м³ ДТ. Считается, что наружу вылилось около 20 тыс. м³ (17 тыс. т) ДТ. При этом 6000 т попало в грунт, остальные – в р. Амбарная и ее приток Далдыкан, которые впадают в большое оз. Пясино [7]. В результате оказались загрязненными почвы и водные объекты Норило-Пясинской водной системы (НПВС). Согласно спутниковым данным 30 мая пятно ДТ за сутки передвинулось на 26.5 км вниз по р. Амбарная и вплотную приблизилось к ее устью, которое разбивается на большое число протоков перед тем, как впадает в оз. Пясино. 31 мая видимая часть загрязнения переместилась выше по течению реки. Ветровой нагон не позволил основной части ДТ продолжить движение в озеро [7]. 1 июня пятно снова начало

спускаться вниз по течению, однако оно уже было остановлено боновыми ограждениями.

Для изучения влияния разлива на экологию Сибирским отделением РАН по приглашению ПАО “Норникель” после окончания работ по ликвидации разлива в период с 29 июля по 13 августа 2020 г. была организована комплексная Большая Норильская экспедиция. Цель наших исследований заключалась в установлении распространения углеводородного загрязнения от места аварийного разлива по направлению водотоков до устья р. Пясино (Карское море). Маршрут экспедиции включал пять ключевых участков: первый – руч. Безымянный (от места аварии до устья) – р. Далдыкан (от впадения руч. Безымянный) – р. Амбарная; второй – устье р. Амбарная (до впадения в оз. Пясино); третий – оз. Пясино; четвертый – р. Пясино (от истока, в районе слияния с реками Дудыпта и Тарей); и пятый – устье р. Пясины при впадении в Карское море (рис. 1).

Для анализов поверхностный слой донных осадков отбирали с помощью штангового дночерпателя в заведомо загрязненных ДТ участках и для определения фоновых концентраций – в незагрязненных участках, выше слияния водотока, не подверженного загрязнению. В лабораторных

¹ Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук, Якутск, Россия

² Институт океанологии им. П.П. Шишова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: nemir44@mail.ru

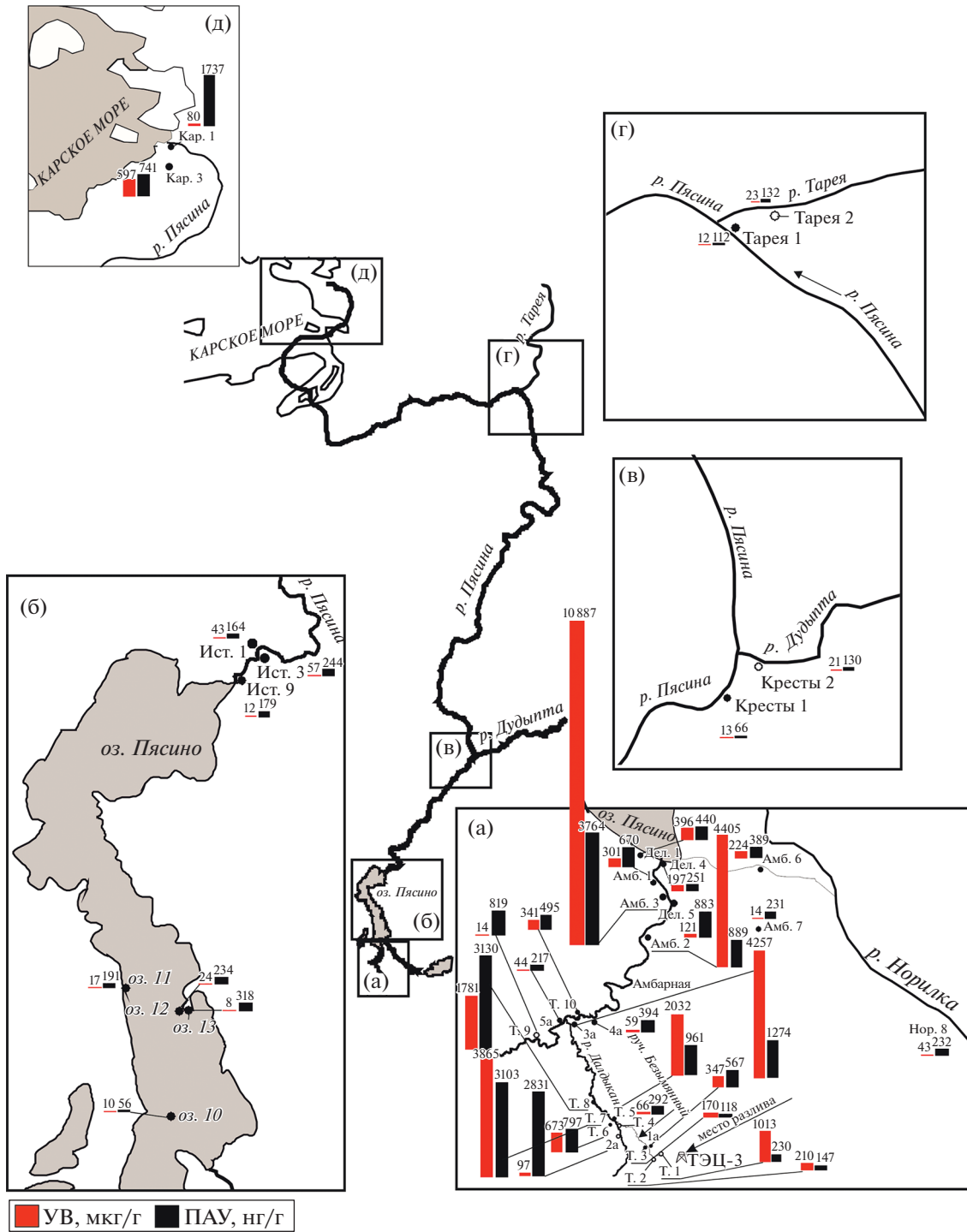


Рис. 1. Схема отбора проб в НПВС и распределение концентраций алифатических УВ и ПАУ в донных осадках.

условиях выделяли хлороформенный битумоид (ХБ), а его групповой состав определяли с помощью жидкостно-адсорбционной колоночной хроматографии после осаждения асфальтенов. Комплекс аналитических исследований включал: изучение структурно-группового состава ХБ и их фракций методом ИК–Фурье-спектроскопии;

определение содержания $C_{орг}$ – методом сухого сжигания; состав насыщенных алканов – методом хромато-масс-спектроскопии, содержание и состав ПАУ – методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Для сравнения, такой же анализ был проведен с пробой ДТ. Подробности аналитических процедур описаны [1].

Таблица 1. Содержание и групповой состав ХБ поверхностного слоя донных осадков НПВС

Участок исследования	Станции	n*	C _{орг} , %	ХБ, мкг/г	Групповой состав ХБ, %			
					УВ	Бензол-ные смолы	Спирто-бенз. смолы	Асфаль-тены
					Интервал Среднее	Интервал Среднее	Интервал Среднее	Интервал Среднее
Руч. Безымянный – р. Далдыкан – р. Амбарная	Т.1–Т.10, 1а, 2а, 4а, 5а	14	0.050–5.992	58–9650	24.3–66.7	4.3–40.9	2.1–28.9	0.2–52.1
			1.264	1617	47.4	19.7	15.5	17.1
Устье р. Амбарная	Амб.1–Амб.4, Амб.6, Амб.7 Дел.1, Дел.4, Дел.5	9	0.254–1.510	27–11556	43.3–94.2	1.9–24.5	8.1–29.5	0.1–12.3
			0.729	2221	62.4	13.1	19.9	4.6
Озеро Пясино	оз.10 – оз.13	4	0.040–0.300	20–43	34.5–9.5	5.4–16.7	32.4–44.0	2.7–20.7
			0.180	33.3	43.9	11.1	37.1	7.9
р. Пясино (от истока до устья р. Таря)	Ист.1, Ист.3, Ист.9, Кресты 1, Кресты 2, Таря 1, Таря 2	7	0.080–0.594	30–411	7.1–40.4	12.8–34.8	33.5–64.9	1.9–35.3
			0.292	187	22.9	22.4	44.7	9.9
Устье р. Пясино (Карское море)	Кар. 1 Кар. 3	2	2.734	122	65.2	12.8	18.3	3.7
			6.810	7489	7.9	15.1	30.9	46.0

* Количество проб.

Полученные результаты установили большой диапазон изменения концентраций всех изучаемых соединений в донных осадках: C_{орг} (0.04–6.81%), ХБ (20–11556 мкг/г) (табл. 1), алифатические УВ (8–10887 мкг/г), ПАУ (56–3865 нг/г). Содержание алифатических УВ (которые считаются нефтяными – НУ [3]) в донных осадках уменьшалось в последовательности (мкг/г): устье р. Амбарная (1914, $\sigma = 3428$) > руч. Безымянный – р. Далдыкан – р. Амбарная (1000, $\sigma = 1351$) > р. Пясино (27, $\sigma = 17$) оз. Пясино (15, $\sigma = 6$).

Распределение органических соединений в донных осадках обычно зависит от их гранулометрического состава [1, 4]. Концентрирование ДТ возле бон при малых глубинах реки способствовало его поступлению при седиментации в донные осадки устья р. Амбарной. Кроме того, устье р. Амбарная находится на высоте 26 м над уровнем моря, что в 8 раз ниже места разлива ДТ. Поэтому на первом и, особенно, на втором участках произошла сорбция осадками ДТ, что привело не только к более высоким концентрациям УВ, но и к величинам стандартного отклонения, превышающим среднее их содержание.

Гранулометрический тип осадков в наибольшей степени должен оказывать влияние на распределение таких интегральных показателей, как ХБ и C_{орг} [1]. Действительно, значения коэффициента корреляции ($r_{ХБ-C_{орг}}$) увеличивались в по-

следовательности для разных участков: 0.13 (второй) < 0.53 (первый) < 0.77 (четвертый) < 0.83 (третий). Следовательно, чем больше загрязнены осадки, тем в меньшей степени проявляется зависимость в распределении ХБ и C_{орг}. По этим же причинам отсутствовала связь между распределением C_{орг} и УВ в осадках, так как значения r изменялись от –0.06 в осадках первого участка, –0.36 в осадках р. Пясино и 0.06 в устье р. Амбарной. При этом донные осадки руч. Безымянный (станции Т.1 и Т.2), а также нижней поймы р. Далдыкан (до впадения ручья, ст. Т.4) характеризовались повышенным содержанием УВ в составе ХБ – от 45.7 до 60.2%. Напротив, в осадках фоновой ст. Т.9, отобранной в р. Амбарная выше впадения р. Далдыкан (рис. 1а), установлен минимальный выход ХБ. В его групповом составе преобладали смолы (30.2%) и асфальтены (45.6%), на долю УВ приходилось всего 24.6%. Только в осадках оз. Пясино существовала зависимость между распределением C_{орг} и УВ ($r_{C_{орг}-УВ} = 0.90$), видимо, здесь концентрации УВ формируют в основном природные процессы.

Конфигурация хроматограмм алканов и распределение молекулярных маркеров подтверждают это заключение, так как состав УВ различался в осадках каждого участка (рис. 2а, 2б). Даже на первом и втором участках их состав не соответствовал ДТ, масляная фракция которого на 99% состояла из УВ, на долю смол и асфальтенов при-

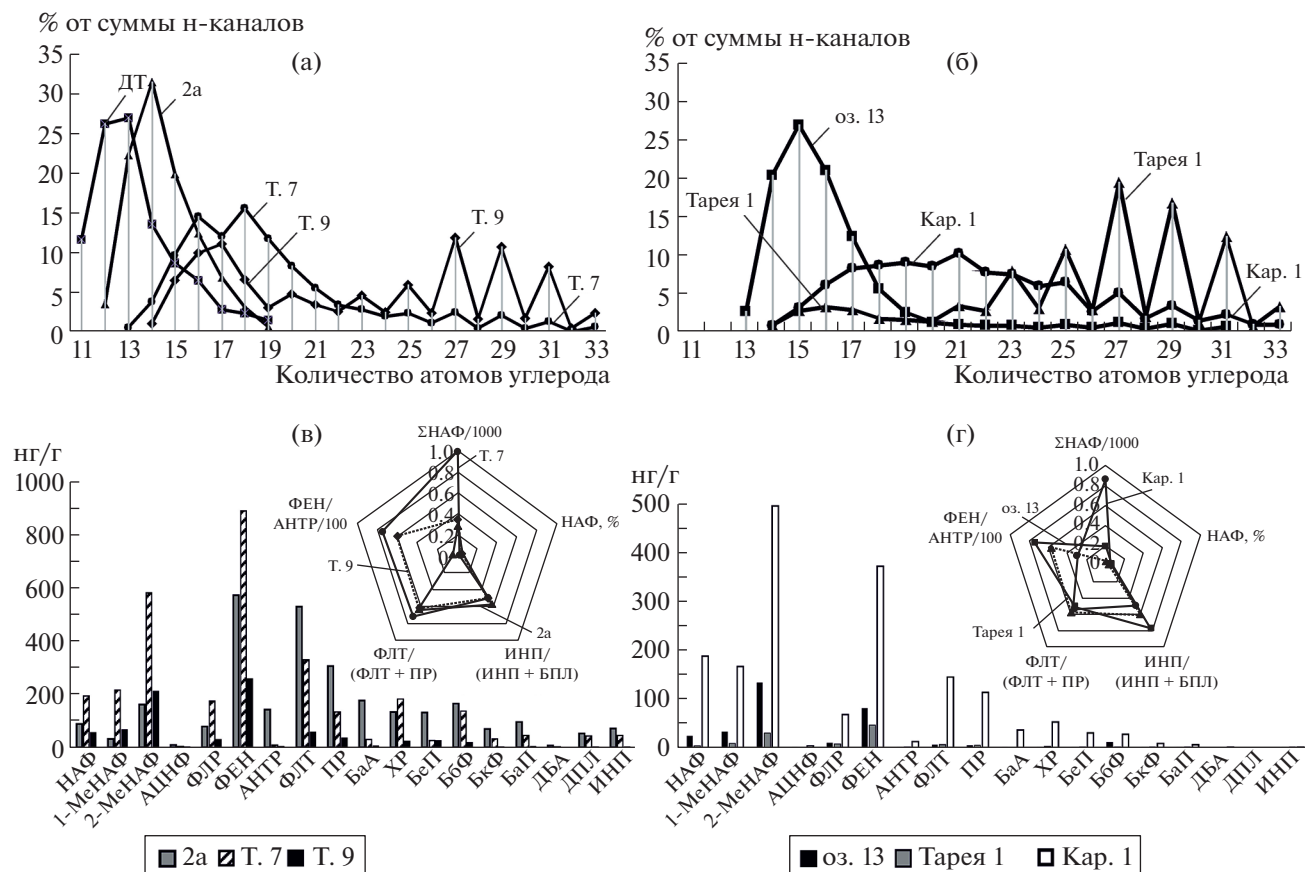


Рис. 2. Характерный состав алканов (а, б) и ПАУ (в, г) в донных осадках, отобранных на отдельных станциях. Местоположение проб показано на рис. 1.

ходило всего 0.34 и 0.08% соответственно. Среди алканов доминировали гомологи нормального строения $n-C_{11}-C_{19}$ (рис. 2а). Связано это с тем, что при трансформации нефти и ее продуктов в наибольшей степени изменяются количество и состав алифатических УВ [4, 8]. В основном, это происходит за счет испарения легких фракций и растворения [4, 8]. При этом легче всего деградируют n -алканы, затем изо-алканы и только потом ароматические соединения. Считается, что в нефтях алканы имеют плавное распределение гомологов [4, 13, 14] и отношение нечетных к четным соединениям в высокомолекулярной области близкое ($CPI = 1$). Для автохтонных алканов характерны максимумы в низкомолекулярной, а для аллохтонных — в высокомолекулярной областях. Видимо, деструкция ДТ, которая проходила в течение двух летних месяцев (с момента аварии до времени отбора проб), при положительной температуре воздуха и ультрафиолетовом воздействии способствует разложению этих неустойчивых УВ.

В осадках ст. Т. 7 с максимальным выходом ХБ (9650 мкг/г) и высоким содержанием УВ (3895 мкг/г) распределение n -алканов имеет

трансформированный нефтяной состав (рис. 2а), о чем свидетельствует соотношение низко- к высокомолекулярным гомологам ($\Sigma n-C_{12}-C_{20}/\Sigma n-C_{21}-C_{33} = 3.16$), $CPI = 1.02$. Максимумы в области $n-C_{16,18}$ указывают на микробальную трансформацию УВ [8]. Близким распределением алканов характеризуются осадки станций Т.1, Т.2, Т.3, 1а, 4а, Т.8, Амб. 2 и 5.

В осадках ст. Т. 9 при содержании УВ всего 14 мкг/г распределение алканов имело бимодальный характер, так как в низкомолекулярной области доминировал алкан фитопланктона $n-C_{17}$, а в высокомолекулярной — серия нечетных гомологов $C_{27}-C_{31}$, $CPI = 2.13$. Такой состав характерен для биогенных алканов при сочетании автохтонных и аллохтонных компонентов. Подобный состав УВ был установлен в осадках станций Т.5, Т.6, Т.4, Т.10, 5а, Амб. 3, 7, оз.13, Тарейя и др.

Необходимо отметить большой диапазон концентраций всех соединений в осадках устьевой области р. Пясины (рис. 1д). Проба Кар.1 ($C_{орг} 2.734\%$, УВ 8 мкг/г) отобрана с берега моря, а проба Кар.3 ($C_{орг} 6.810\%$, УВ 597 мкг/г) — из озера в районе устья в пойменной части реки, которая

практически не затопливается при паводке. Видимо, ОВ этих осадков формирует не ДТ, а органические соединения, поступающие из береговых пород, подобно росту концентраций ПАУ в углистых месторождениях шельфа Шпицбергена [5]. Подтверждает это заключение также низкая доля УВ в составе $C_{орг}$, Кар.1 – 0.25%, Кар. 3 – 0.75%. Кроме того, на высокие величины УВ могут влиять загрязнения, поступающие от старых бочек ГСМ, которые рассеяны по всей тундре и побережью Карского моря.

Содержание ПАУ в донных осадках различалось в 68 раз (рис. 1), то есть в меньшем диапазоне, чем алифатических УВ и корреляция между этими углеводородными классами наблюдалась только в осадках второго, наиболее загрязненного участка ($r = 0.95$), где произошло аккумулятивное ДТ. В осадках других участков из-за разной природы этих углеводородных классов значения $r_{(УВ-ПАУ)}$ изменялись от 0.07 до 0.37. Основной источник алифатических УВ – фитопланктон [8], а также нефтяное загрязнение; ПАУ преимущественно образуются в процессах сжигания топлива [4, 8], их содержание в нефтях меньше, чем алифатических УВ. В составе ДТ доминируют парафиновые (10–40%) и нафтеновые (20–60%) УВ (т.е. алифатические УВ), на долю ПАУ приходится 15–30%. Тем не менее наиболее высокие концентрации ПАУ установлены в осадках первого (в среднем 1015 нг/г) и второго (923 нг/г) исследованных участков (рис. 1а, 1б). Значительно ниже их содержание в остальных районах (в среднем 147 и 199 нг/г, рис. 1в, 1г), т.е. согласно концентрациям ПАУ в этих районах осадки можно отнести к слабо загрязненным, так как сумма 3–6 кольчатых полиаренов в основном ниже 100 нг/г [10, 12], а порог токсичного воздействия ПАУ в донных осадках составляет 4000 нг/г [10, 11].

В отобранных пробах в составе ПАУ в большинстве проб доминировал 2-метилнафталин, что может свидетельствовать об их преобладающем нефтяном генезисе (рис. 2в, 2г) [9, 10]. Даже в донных осадках из фоновых районов, таких как р. Норилка или р. Пясино, где их концентрации были значительно ниже, на долю нафталинов приходилось 46–53% от суммы, а минимальная доля нафталинов 36% приурочена к первому участку.

Таким образом, загрязнение в результате аварии оказалось в основном локализовано на первом и втором исследованных участках, что находится в соответствии с данными [6]. Через 2 мес после аварии ДТ распространилось по речному стоку на расстояние до 31 км от места разлива. Компании ПАО ГМК “Норильский никель” за короткий период времени удалось предотвратить распространение ДТ и не допустить попадание нефтепродуктов в оз. Пясино и Карское море.

Последнее свидетельствует об эффективности проведенных мероприятий по ликвидации последствий аварии.

Проведенные нами анализы подтвердили спутниковые данные о загрязненности только района, примыкающего к р. Амбарной [7]. Этому способствовали погодные условия, благодаря которым нефтяное пятно было “возвращено” в район разлива, а также поставленные боновые ограждения в устье р. Амбарной. Фоновые концентрации (50 мкг/г для алифатических УВ [3, 11]) в осадках этих районов были превышены в среднем в 20 раз на первом участке и в 38 раз на втором. Тем не менее даже в наиболее загрязненных районах из-за быстрой трансформации состав алифатических УВ не соответствовал УВ в ДТ, что совпало с данными [6]. В акваториях с постоянными поступлениями нефтяных загрязняющих веществ и при низких температурах происходит настолько быстрая деградация алканов, что их состав не соответствует нефтяному [4, 12]. Установлено, что в период гидрологической зимы активность нефтеокисляющих микроорганизмов достигает 57, а летом – 80 нг л/ч [2].

Содержание ПАУ также резко уменьшалось с удалением от источника загрязнения, при этом маркеры в их составе указывали на преимущественно нефтяной генезис, так как отношение нафталин/фенантрен, которое при значениях >1 маркирует нефтяные полиарены [9, 10], в исследованном районе в среднем составило 1.84. Содержание наиболее канцерогенного из идентифицированных ПАУ бенз(а)пирена (БП) было наиболее высоким в осадках первого участка, в среднем 28 нг/г, что превысило величину ПДК в почвах – 20 нг/г, а изменчивость концентраций была столь высокой (0–177 нг/г), что значение $\sigma = 42$ превышало среднюю концентрацию. В осадках других участков содержание БП не превышало 2 нг/г.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке АО “Норильско-Таймырская энергетическая компания” в рамках договора, а также в рамках государственных заданий № АААА-А21-121011490054-0, № 0128-2021-0015, подготовка к публикации – при поддержке РНФ проект 19-17-00234.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глянцева Ю.С., Немировская И.А. Особенности распределения битумоидов в донных осадках Баренцева моря // *Океанология*. 2020. № 6. С. 945–953.
2. Ильинский В.В., Семенов М.Н. Распространение и активность углеводородоокисляющих бактерий в Карском и Белом морях. Опыт системных океа-

- нологических исследований в Арктике. М.: Научн. мир, 2001. С. 364–375.
3. Качество морских вод по гидрохимическим показателям. Ежегодник 2019. (Под ред. Коршенко А.Н.). М.: Наука, 2020. 281 с.
 4. *Немировская И.А.* Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М.: Научн. мир, 2013. 432 с.
 5. *Немировская И.А., Храпцова А.В., Халиков И.С. и др.* Углеводороды в воде и осадках Норвежского и Баренцева морей // Труды Карельского научного центра РАН. 2021. № 4. С. 1–14.
 6. *Таран О.П., Скрипников А.М., Ионин В.А. и др.* Состав и концентрация углеводородов донных отложений в зоне разлива дизельного топлива ТЭЦ-3 АО “НТЭК” (г. Норильск, Арктическая Сибирь) // Сибирский экологический журнал, 2021. № 4. С. 423–450.
 7. *Трошко К.А., Денисов П.В., Лаврова О.Ю. и др.* Наблюдение загрязнений реки Амбарной, возникших в результате аварии на ТЭЦ-3 города Норильска 29 мая 2020 г. // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. 2020. Т. 17. № 3. С. 267–274.
 8. AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme). Ch. 4 Sources, Inputs and Concentrations of Petroleum Hydrocarbons, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and other Contaminants Related to Oil and Gas Activities in the Arctic. Oslo: 2007. AMAP. 87 p.
 9. *Dahle S., Savinov V., Petrova V., et al.* Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Norwegian and Russian Arctic Marine Sediments: Concentrations, Geographical Distribution and Sources // *Norw. J. Geol.* 2006. V. 86. № 1. P. 41–50.
 10. *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.
 11. *Page C.A., Bonner J.S., Sumner P.L., Autenrieth R.L.* Solubility of Petroleum Hydrocarbons in Oil/ water Systems // *Mar. Chem.* 2000. V. 70. P. 79–87.
 12. *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.
 13. *Wang Z., Fingas M. F.* Development of Oil Hydrocarbon Fingerprinting and Identification Techniques // *Mar. Pollut. Bull.* 2003. V. 47. № 3. P. 423–452.
 14. *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 // *Org. Geochem.* 2015. № 89–90. P. 80–116.

STUDY OF EFFECTS OF EMERGENCY DIESEL FUEL SPILL IN NORILSK

Yu. S. Glyaznetsova^a, I. A. Nemirovskaya^{b, #}, and Academician of the RAS M. V. Flint^b

^a *Institute of Oil and Gas Problems, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Yakutsk, Russian Federation*

^b *Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

[#] *E-mail: nemir44@mail.ru*

Study of bottom sediments from water bodies of the Norilo-Pyasinskaya water system (July 29–August 13, 2020) following an emergency diesel fuel (DF) spill in Norilsk on May 29, 2020 had shown that average concentration of aliphatic hydrocarbons (HCs) content was decreasing in the following sequence ($\mu\text{g/g}$): mouth of the Ambarnaya River (1914, $\sigma = 3428$) > Bezemyanny stream – Daldykan River – Ambarnaya River (1000, $\sigma = 1351$) > Ambarnaya River > Pyasina River (27, $\sigma = 17$) > Lake Pyasino (15, $\sigma = 6$). The pollution had spread from the spill place along the river flow up to 31 km and had not entered Lake Pyasino. Due transformation the composition of aliphatic HCs in bottom sediments was different from HC-composition in DF even in the most polluted areas. The content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) decreased significantly away from the source of pollution (from 3865 to 56 ng/g). However, their composition appeared to be mainly petroleum-based, with naphthalene HCs accounting for 46–53% of the polycyclic aromatic hydrocarbons sum. Naphthalene HCs dominated not only in the sediments of the rivers Ambarnaya and Daldykan, but also in the Norilka and the mouth of Pyasina rivers, which could be caused by other sources of pollution (barrels of fuels and lubricants and water transport).

Keywords: emergency spill, bottom sediments, chloroform bitumoid, aliphatic hydrocarbon, alkanes, polycyclic aromatic hydrocarbons