

УДК 550.47:556.54

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДЕ И ДОННЫХ ОСАДКАХ В КАРСКОМ МОРЕ ВО ВРЕМЯ СХОДА СЕЗОННОГО ЛЬДА

© 2022 г. И. А. Немировская¹, *, М. В. Флинт¹¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, Россия

*e-mail: nemir44@mail.ru

Поступила в редакцию 22.03.2021 г.

После доработки 05.04.2021 г.

Принята к публикации 08.04.2021 г.

Приводятся первые данные по содержанию органических соединений (ОС) — $C_{\text{орг}}$, липидов, углеводов — УВ (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, скорее всего, связано с таянием льда и паводком. На геохимическом барьере Обская губа — Карское море происходит резкое уменьшение всех компонентов ОС, поставляемых речным стоком. Интенсификация судоходства в южной части Карского моря и в Обской губе 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 $C_{\text{орг}}$, АУВ и ПАУ.

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

DOI: 10.31857/S0030157422010117

ВВЕДЕНИЕ

В рамках программы “Морские экосистемы Сибирской Арктики” [22] большая роль отводится изучению органического вещества (ОВ), а в их составе постоянным компонентом ОВ [4] — углеводородам (УВ), соединениям природного и антропогенного происхождения [2, 14, 15]. Прогнозируемое количество УВ в осадках Карского моря составляет около 21 млрд т в нефтяном эквиваленте [9], со стратегическими запасами на шельфе и в прибрежной зоне моря. В ближайшем будущем должна начаться их интенсивная разработка, что может привести к антропогенному воздействию на бассейн [22]. Считается, что от 1 до 3% от общих объемов добытой в Западной Сибири нефти поступает в окружающую среду [19]. Это составляет от 20 до 200 млн т разлитой нефти, которая до сих пор остается главным фактором экологического неблагополучия в бассейнах Оби и Енисея [6].

В условиях изменяющегося в последние годы климата, с существенным сокращением площади многолетних льдов [22, 24], изменение первичной продукции должно отражаться на концентра-

циях УВ. Поэтому их изучение становится особенно актуальным, так как изменяется природный углеводородный фон, определить который необходимо для оценки антропогенного влияния при добыче и транспортировке углеводородного сырья.

Проведенные исследования, на трансарктическом разрезе в эпиконтинентальной Арктике установили, что максимальный диапазон концентраций органических соединений — $C_{\text{орг}}$, липидов и различных углеводородных классов (АУВ и ПАУ), а также взвеси приурочен к устьевой области Оби [15, 18]. Изменения в величинах ОС в разные годы исследования были связаны с солесностью вод и сезоном, так как во время половодья и межени процессы, происходящие в Карском море сильно различаются, особенно в прибрежных районах [17, 18]. В Обской губе при переходе от половодья к межени стоковое течение уменьшается примерно в три раза (от 1.666 до 0.555 м/с) [7]. После освобождения губы ото льда в водах накапливается максимальное количество биогенных элементов [1, 11]. В дополнение к этому световой период уже составляет большую часть суток, а

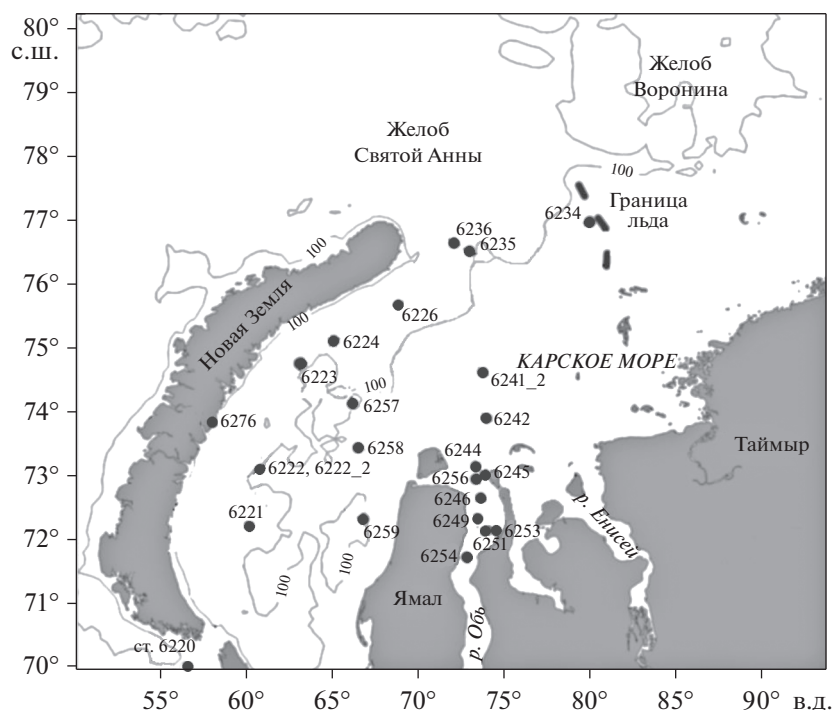


Рис. 1. Расположение станций отбора проб в 76 рейсе НИС “Академик Мстислав Келдыш” в июле 2019 г.

температура воздуха и воды устанавливается на максимальных во внутригодовом разрезе значениях. Поэтому на всей акватории губы начинается активный процесс фотосинтеза, что влечет за собой различие в специфике многих происходящих в губе процессов, и оказывает влияние, прежде всего, на такой интегральный показатель как ОВ [1], а в их составе — на УВ. Необходимо отметить, что благодаря гидрофобным свойствам АУВ и ПАУ, в основном содержатся в прибрежных водах во взвеси, особенно во время половодья [17]. Концентрации ПАУ во время летней съемки в 35–40 раз, а во время осенней в 25–30 раз были выше во взвешенной по сравнению с растворенной формой. Однако как летом, так и осенью повышенное содержание ПАУ, так же, как ОВ в целом [1, 17], приурочено к зонам смешения вод: в южной части при впадении р. Таз в Обскую губу, а в северной — при смешении вод Оби с Карским морем. Эта тенденция в распределении ПАУ сохранялась и в поверхностном слое донных осадков. Более высокие их концентрации приурочены к супеси, легким суглинкам и глинам. В тоже время отсутствовала непосредственная связь между содержанием ПАУ и гранулометрическим типом осадков [17].

Строительство и функционирование порта Сабетта на западном берегу Обской губы, предназначенного для обеспечения перевалки углеводо-

родного сырья Южно-Тамбейского газоконденсатного месторождения на Ямале [3], а также интенсификация судоходства для поставок природного газа, нефти и газового конденсата морским транспортом должно влиять на экологическую ситуацию в этом районе. Кроме того, сооружение канала к порту Сабетта, где с 2014 г. в летний период проводили активные дноуглубительные работы, должно было увеличить количество взвеси в воде, так как общий объем выбранного грунта составил около 70 млн м³.

С целью определения уровней, происхождения и трансформации УВ (АУВ и ПАУ) в процессе седиментации во время схода сезонного льда было проведено их изучение в поверхностных водах и донных осадках различных районов Карского моря (июль 2019 г., 76 рейс НИС “Академик Мстислав Келдыш”, рис. 1).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследование УВ проводили в зависимости от солености в сопоставлении с содержанием взвеси, липидов, хлорофилла “а” (хл а). Взвесь для определения ОС выделяли из проб поверхностного слоя воды фильтрацией на предварительно прокаленные при 450°C стекловолнистые фильтры GF/F (0.7 мкм) под вакуумом 200 мбар. Кроме того, фильтрацию взвеси для определения ее

массовой концентрации (мг/л) проводили под вакуумом 400 мбар через мембранные ядерные фильтры (диаметр пор 0.45 мкм). Пробы донных осадков отбирали дночерпателем “Океан” или мультикорером.

УВ экстрагировали метиленхлоридом на борту судна (сразу после отбора проб) из влажных проб взвесей и подсушенных при 50°C проб донных осадков на ультразвуковой бане “Сапфир”. Предварительно из донных осадков для анализа отсчитывали фракцию 0.25–0.5 мм. 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 методом ИК-спектроскопии на приборе IRAffinity-1, Shimadzu (Япония). В качестве стандарта использовали смесь (по объему): 37.5% изookтана, 37.5% гексадекана и 25% бензола. Предел обнаружения метода – 3 мкг/мл экстракта. Этот метод принят в качестве арбитражного при определении нефтяных УВ в морских водах [10].

Для анализа алканов использовали отечественный хроматограф Кристалл-Люкс 4000-М, оснащенный пламенно-ионизационным детектором (ПИД), с капиллярной колонкой 30 м × 0.22 мм фирмы “Supelco”, с фазой: 5%-дифенил и 95%-диметилполисилоксана, при программировании температуры от 60 до 300°C со скоростью 8°/мин, газ-носитель – гелий (скорость прохождения газа 1.5 л/мин). Для калибровки прибора и определения времени выхода, идентифицируемых алканов, использовали смесь калибровочных стандартов $n\text{-C}_{10}\text{--C}_{40}$ фирмы “Supelco”, а в качестве внутреннего стандарта – сквалан, фирмы “Sigma Aldrich”.

Содержание и состав ПАУ определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографе LC-20 Prominence, Shimadzu (Япония) с колонкой Envirosep PP, при температуре термостата колонки 40°C, с флуоресцентным детектором RF-20A в градиентном режиме (от 50% объемной доли ацетонитрила в воде до 90%). Скорость потока элюента – 1 см³/мин. Расчет проводили с помощью программного обеспечения LC Solution. Калибровали прибор при помощи индивидуальных ПАУ (фирма Supelco) и их смесей. В результате были определены индивидуальные полиарены, рекомендованные ЕРА [31]: нафталин (НАФ), 1-метилнафталин (1М-НАФ), 2-метилнафталин (2-МеНАФ), аценафтен (АЦНФ), флуорен (ФЛР), фенантрен (Ф), антрацен (АН), флуорантен (ФЛ), пирен (П), бенз(а)антрацен (БаА), хризен (ХР), бенз(е)пи-

рен (БеП), бенз(а)пирен (БаП), дибенз(а,h)антрацен (ДБА), бенз(g,h,i)перилен (БПЛ), индено[1,2,3-c,d]пирен (ИНП), бенз(б)флуорантен (БбФ).

Определение $C_{\text{орг}}$ в пробах взвесей и донных осадков проводили методом сухого сжигания на анализаторе АН-7560. Предел обнаружения метода – 6 мкг углерода в пробе, воспроизводимость – 3–6 относительных %. Для пересчета концентраций УВ в концентрации $C_{\text{орг}}$ использовали коэффициент 0.86.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Работы в западной части Карского моря проводили сразу после ледостава. Пробы на станциях 6221 и 6222 были отобраны, согласно спутниковым данным, через 0–5 дней после схода льда, а станции 6223–6225 и 6234 – у ледовой кромки. Полученные данные показали, что на станциях в западной части Карского моря (рис. 1) содержание взвеси изменялось от 0.05 (ст. 6221, шельф Новой Земли) до 1.07 мг/л (ст. 6234 у границы льда).

При таянии льдов освобождается принесенный ими материал и происходит опреснение поверхностных вод, так как соленость снизилась на ст. 6234 практически на 5 PSU до 27.69 PSU. В краевых зонах льдов создаются благоприятные условия для образования биогенной взвеси [16, 21]. Поэтому ее количество возросло более, чем в 5 раз, с 0.11 до 0.58 мг/л. В меньшей степени изменялось содержание липидов и АУВ, концентрации которых оказались довольно постоянными (табл. 1): 51–66 мкг/л, в среднем 59 мкг/л, стандартное отклонение (σ) 4.6 мкг/л, 7.8% от средней величины. Аналогичное поведение взвеси и АУВ авторы наблюдали на разрезе вдоль антарктического побережья [16], где рост содержания взвеси происходил синхронно с увеличением концентрации хл *a*. При этом величины АУВ почти не изменялись, так как они не являются доминирующей фракцией при биосинтезе.

В момент схода льда резко возрастает количество поступающего света, который является катализатором скорости роста клеток фитопланктона [1]. Ветровой разнос ледяных полей приводит к тому, что лед сходит неравномерно, что может служить причиной мозаичности в образовании и распределении биогенной взвеси и ОС во взвеси. Однако уже со ст. 6244, расположенной на взморье Оби, когда соленость уменьшилась до 6.1 PSU, происходил резкий рост всех изучаемых компонентов (рис. 2а): для взвеси в 2.7 раз (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 наблюдалось дальнейшее увеличение концентраций всех соедине-

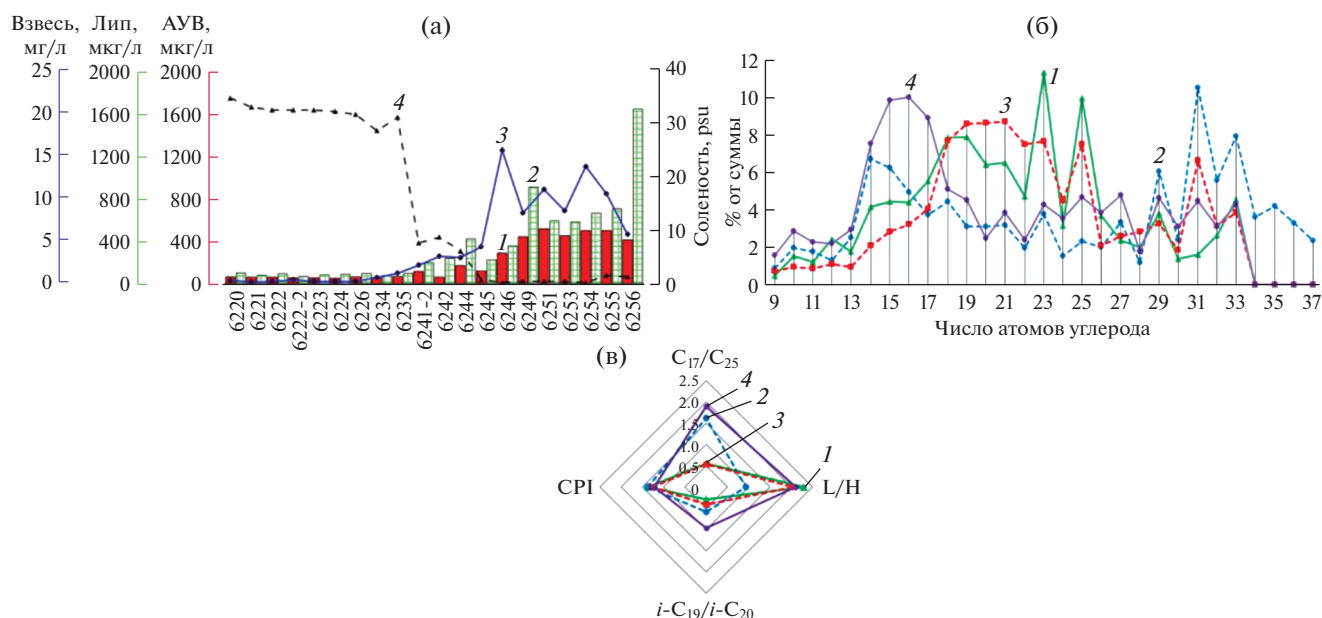


Рис. 2. Распределение (а) — во взвеси поверхностных вод: 1 — АУВ, 2 — липидов, 3 — взвеси, 4 — солёности; (б) — состав алканов во взвеси поверхностных вод на различных станциях; (в) — распределение основных маркеров в составе алканов: 1 — ст. 6256, 2 — ст. 6244, 3 — ст. 6226, 4 — ст. 6222. $L/H = \Sigma(C_{12-24})/\Sigma(C_{25-37})$, $CPI = \Sigma \text{нечет}(C_{25} + C_{37})/\Sigma \text{чет}(C_{26} + C_{36})$.

ний. Количество взвеси выросло в среднем до 9.41 мг/л (в 31 раз), а АУВ — в среднем до 372 мкг/л (в 6.2 раза). Если учесть, что величина ПДК для нефтяных УВ — 50 мкг/л [10], то эта концентрация составила 7.4 ПДК. Однако максимум взвеси (15.5 мг/л) приурочен в отличие от АУВ к ст. 6246 при $S = 0.223$ PSU. Потом ее количество снижалось и вновь увеличивалось на ст. 6254 при $S = 0.157$ PSU до 13.62 мг/л. Содержание АУВ также

возрастало при переходе от ст. 6245 к ст. 6246 (рис. 2), но в меньшей степени — до 114 мкг/л (в 1.8 раз). В самой Обской губе среднее содержание взвеси и АУВ составило соответственно 9.78 мг/л и 469 мкг/л (табл. 1), то есть 9.4 ПДК для нефтяных УВ.

В распределении взвеси и АУВ существовала связь с высоким значением коэффициента кор-

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 _p [*]	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 _p	22—134	40	5—69	18			

* 14_p и 15_p концентрации в растворенной форме, все остальные пробы — во взвеси.

** Пробы отбирали на шельфе Карского моря.

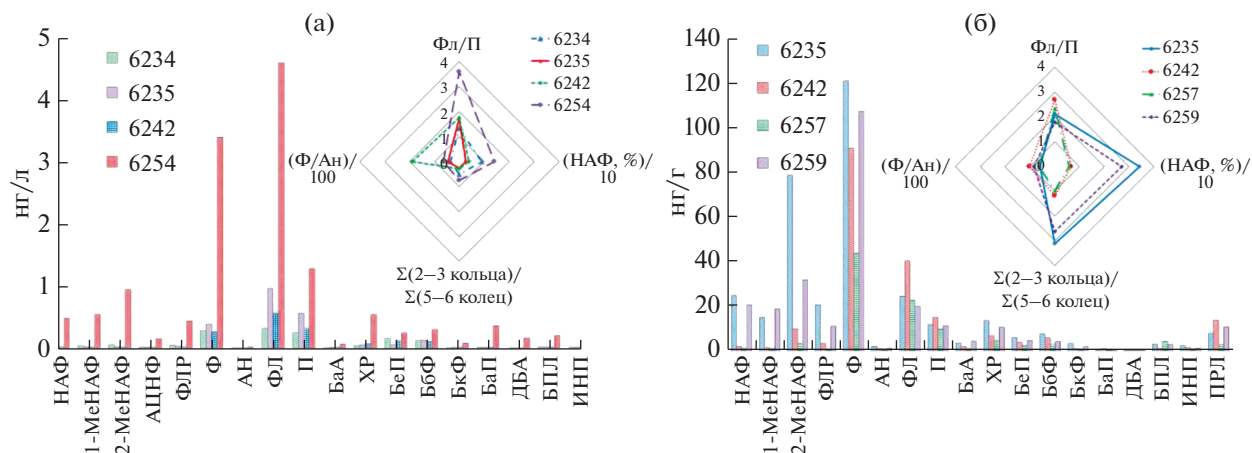


Рис. 3. Состав ПАУ (а) — во взвеси поверхностных вод станций 6234, 6235, 6242, 6254 и (б) — в донных осадках станций 6235, 6242, 6257, 6259. На вставках распределение основных маркеров в составе ПАУ. Расположение станций рис. 1.

реляции ($r = 0.85$, $n = 16$, $P = 0.95$). В меньшей степени зависимость проявлялась в распределении АУВ и липидов ($r = 0.79$), а также липидов и взвеси ($r = 0.55$). Тем не менее, отсутствие связи между взвесью и хл a ($r = 0.19$) и $C_{\text{орг}}$ и хл a ($r = 0.28$) указывало на преимущественно терригенный характер взвеси, вызванный увеличившимся потоком речной воды в паводок (данные по хл a получены [28]).

В составе алканов во взвеси (рис. 2в) в основном преобладали низкомолекулярные гомологи, так как отношение $(\Sigma(C_9 + C_{24})/\Sigma(C_{25} + C_{37})) = L/N$ изменялось в интервале 0.92–2.29 (в среднем 1.84), что может указывать на преимущественно автохтонный характер АУВ [14]. При этом доминирует не алкан фитопланктона $n\text{-}C_{17}$, а четные гомологи $C_{14}\text{--}C_{18}$, что указывает на активность микробиальных процессов [26, 30, 32, 34]. Влияние нефтяных УВ проявлялось в соотношении основных изомеров пристана ($i\text{-}C_{19}$) и фитана ($i\text{-}C_{20}$). Пристан образуется в процессе питания зоопланктона из фитила, содержащегося в хлорофилле водорослей; в меньшей степени в этих условиях происходит образование фитана [26]. Отношение $i\text{-}C_{19}/i\text{-}C_{20}$ в среднем составило 0.56, и доминирование фитана над пристаном, может свидетельствовать в пользу влияния нефтяных УВ. Отношение C_{17}/C_{25} , которое лишь незначительно выше 1 (в среднем 1.15), указывает на практически равное количество автохтонных и аллохтонных гомологов (рис. 2в).

Концентрации ПАУ в поверхностных водах Карского моря были низкими (в среднем 1.6 нг/л), их содержание возросло практически на порядок в Обской губе (в среднем до 14.7 нг/л). Эти данные совпадают с полученными ранее, где содер-

жание ПАУ в среднем составило 2 нг/л, а в большинстве проб было ниже чувствительности метода их определения [29]. В составе ПАУ, доминировали наиболее стабильные полиарены: фенантрен и флуорантен [20, 23, 34] (рис. 3а). При этом содержание нафталинов и высокомолекулярных полиаренов было ниже чувствительности их определения. Только на ст. 6254 в низкомолекулярной области выделялся пик 2-метил нафталина, характерный для нефтяных ПАУ.

Отношение флуорантен/пирен (ФЛ/П) при значениях <1 маркирует пирогенные, а при >1 — нефтяные источники [23, 25, 27, 34]. При горении ОС образуется пирен, но из-за меньшей устойчивости концентрации его быстро уменьшаются. Эмиссия флуорантена меньше, чем пирена, но он относится к наиболее устойчивым ПАУ [20, 25]. Во взвеси поверхностных вод это отношение изменялось в интервале 1.28–3.59 в среднем 1.80, с максимумом в Обской губе на ст. 6254. Незначительное присутствие пирогенных гомологов подтверждает также отношение фенантрен/антрацен (Ф/АН), которое колебалось в интервале (65–190), так как только при значениях <10 этот маркер указывает на включение в состав ПАУ продуктов сгорания судового топлива [23]. Минимальное влияние пиролитических источников также было отмечено в исследованиях 1993 г. [29].

Донные осадки в основном относились к алевро-пелитам, средние концентрации $C_{\text{орг}}$ — 0.78%, АУВ — 29 мкг/г, влажность — 53.2% (табл. 2).

Диапазон измеряемых концентраций был в основном обусловлен изменчивостью гранулометрического состава осадков (рис. 4а), о чем свидетельствует зависимость в распределении АУВ и $C_{\text{орг}}$: $r = 0.76$. В составе АУВ донных осадков пре-

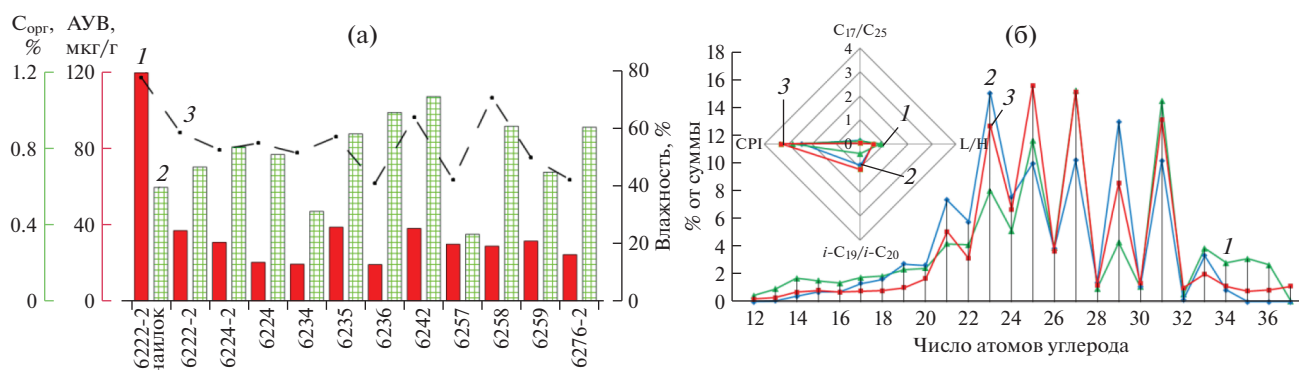


Рис. 4. Распределение в поверхностном слое донных осадков (а): 1 – АУВ, 2 – $C_{орг}$, и 3 – влажность, (б) – состав алканов 1 – ст. 6235, 2 – ст. 6259, 3 – ст. 6276-2, на вставке – распределение основных маркеров.

обладали нечетные алканы C_{23} – C_{33} , и значения CPI (отношение нечетных к четным гомологам при $C > 25$) изменялись в интервале 2.44–3.30, с максимумом в зал. Медвежий (Новая Земля), где величина отношения L/H была минимальной – 0.54. В куту залива Медвежий расположен обширный ледник, который разгружался в воды залива, а вдоль левой его кромки в залив впадала река. Поэтому в составе алканов повышена доля нечетных высокомолекулярных гомологов (рис. 4б, вставка).

О преимущественно терригенном составе АУВ свидетельствовали также низкие значения отношения L/H для всех изученных осадков, в среднем 0.62 и $C_{17}/C_{25} = 0.12$. Тем не менее, эти значения были ниже, полученных в поверхностном слое осадков Карского моря в 2011 г.: CPI – 2.28–4.21 [14] и ниже, чем осенью 1993 г.: 2.5–8.1, при средней величине 5.2 [30].

Для изучения трансформации ОС на границе вода–дно на ст. 6222-2 была отобрана из мультисерии проба наилка – верхнего тонкого, легко

взмучиваемого, с большой влажностью слоя осадка на поверхности менее влажных уплотненных донных отложений. Наилка представляет собой переходную форму материала между придонной взвесью и донным осадком [12]. В наилке содержание практически всех компонентов было выше, чем в верхнем слое донных осадков на этой станции: влажность 77.6%, $C_{орг}$ 2.05% и АУВ 120 мкг/г, а количество АУВ увеличилось более, чем в 3 раза по сравнению со слоем 0–1 см.

Напротив, концентрация алканов при переходе от наилка к поверхностному слою осадков незначительно увеличивалась (от 0.7 до 0.9 мкг/г). При этом уменьшилось практически в 2 раза количество низкомолекулярных гомологов (отношение L/H изменялось от 1.06 до 0.53, рис. 5а). Содержание нечетных высокомолекулярных алканов возросло, так как значения CPI увеличились с 2.68 до 3.09.

Концентрации индивидуальных полиаренов на этом геохимическом барьере менялись неоднозначно. Если содержание фенантрена, флуо-

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)

* ст. 6242, ** Расположение станций рис. 1.

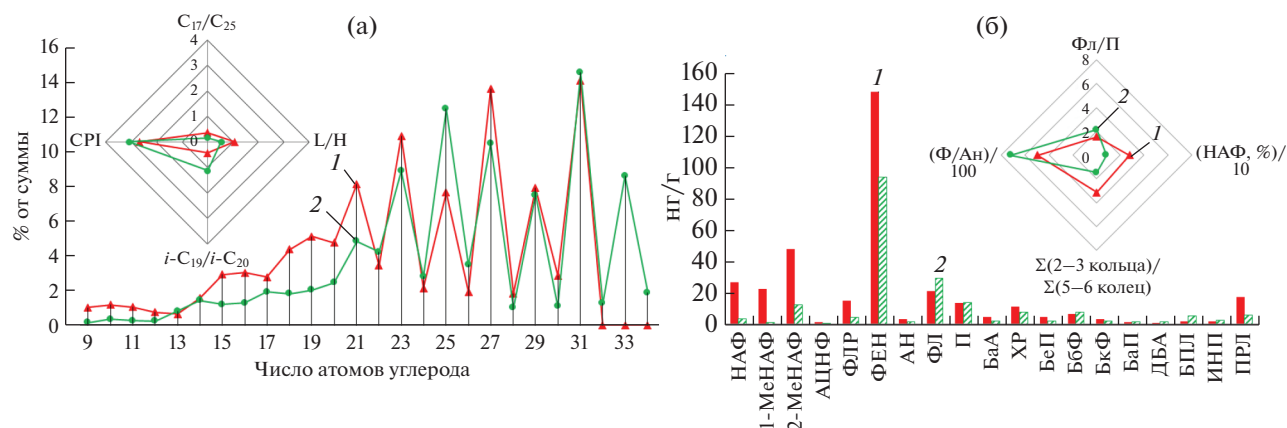


Рис. 5. Состав алканов (а) и ПАУ (б) в наилке (1) и в слое осадка 0–1 см (2) на ст. 6222-2; на вставках распределение основных маркеров.

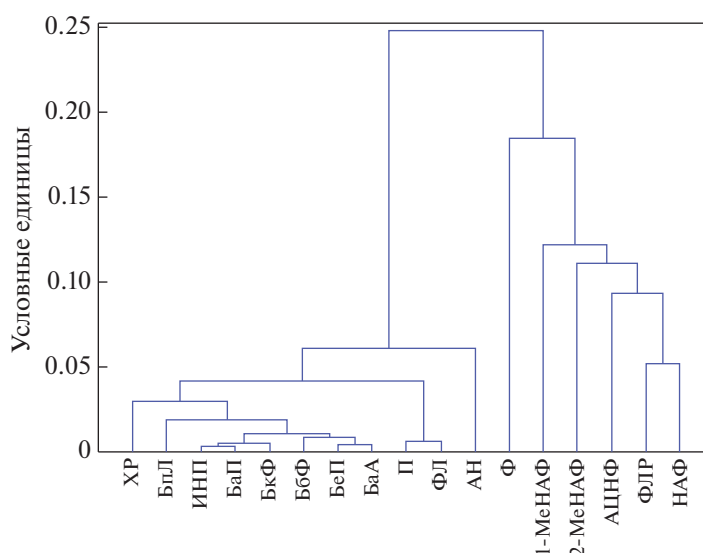


Рис. 6. Группировки ПАУ по результатам кластерного анализа индивидуальных соединений.

рантена и пирена уменьшилось при переходе из наилка в осадок, то содержание нафталинов наоборот возросло для 1-МетНАФ в 3.3. раза с 6.8 до 22.3 нг/г. В результате суммарная концентрация ПАУ между наилком и осадком также увеличилась с 300 до 346 нг/г.

Содержание ПАУ в донном осадке на ст. 6242 на взморье Обской губы — 328 нг/г, было выше средней их концентрации в других районах моря — 252 нг/г. К сожалению, не были отобраны пробы донных осадков в самой Обской губе. Видимо поэтому максимальное их содержание было определено на ст. 6235 на границе таяния льда (рис. 36). Их состав отличался от взвеси, так как среди полиаренов преобладали нафталины, с доминированием 1-метил нафталина. Метилированные

гомологи нафталина — индикаторы нефтяного загрязнения природных сред [20, 34]. Причем минимальное (5.9%) содержание нафталинов установлено в Карском море на ст. 6236 у северной оконечности Новой Земли, а максимальное (50%) — на ст. 6258 на шельфе п-ва Ямал в наиболее судоходном районе моря. При этом сумма нафталинов демонстрирует обратную связь с суммой ПАУ, так как $r(\Sigma \text{ПАУ} - \Sigma \text{нафталинов}) = -0.49$. Доминирование нафталинов видно также на дендрограмме кластерного анализа (метод Варда, рис. 6). Кроме того существенна доля фенантрена, образующегося в диагенетических процессах. При этом наблюдалась корреляция между фенантrenom и периленом ($r_{\text{Ф-Пл}} = 0.52$), образование которых происходит в толще осадков [33, 34].

В проанализированных пробах донных осадков распределение ФЛ и П взаимосвязано ($r_{\text{ФЛ-П}} = 0.94$). Значения отношения ФЛ/П изменялось от 1.55 до 2.60, что не характерно для пирогенных ПАУ. Доминирование в составе ПАУ нефтяных полиаренов подтверждают также низкие значения отношения $(\text{ФЛ} + \text{П})/(\text{Ф} + \text{ХР})$, которое при величинах < 0.5 характеризует петрогенные ПАУ [23], а в осадках Карского моря в среднем составило 0.38. Кроме того низкая доля 6-кольчатых ПАУ (1–15%) и низкие концентрации бенз(а)пирена, в среднем 0.75 нг/л, также могут указывать на преимущественно нефтяное происхождение полиаренов.

Резюмируя полученные данные можно заключить, что наиболее высокие концентрации взвеси (в среднем 11.6 мг/л) установлены в сентябре 2007 г. (табл. 1), то есть до активной деятельности в этом районе [3]. В июле 2016 г. содержание взвеси на разрезе (в среднем 10.3 мг/л) уменьшилось по сравнению с 2007 г., при этом концентрации АУВ, оказались наиболее низкими за весь период исследования, в среднем 3.8 мкг/мг взвеси [18]. Резкое снижение (почти в 3 раза до 3.52 мг/л) содержания взвеси произошло в сентябре 2017 г. после окончания строительства канала к п. Сабетта [15]. Напротив, концентрации АУВ возросли, особенно в южной части губы — до 365 мкг/л (86 мкг/мг взвеси). В составе алканов в низкомолекулярной области доминировали выветренные нефтяные АУВ [18], что возможно обусловлено интенсификацией судоходства в этом районе.

В июне 2019 г. в Карском море средние величины липидов и АУВ (89 и 59 мкг/л соответственно) были значительно выше, чем их концентрации во время межени в 2018 (52 и 22 мкг/л соответственно, табл. 1). На многих станциях их содержание совпадало или было даже выше ПДК для нефтяных УВ, хотя алканы, так же как и УВ в целом имели преимущественно природное происхождение. Обусловлено это тем, что в краевых зонах льдов идет активный процесс фотосинтеза ОС, в том числе липидов и УВ (прикромочное весеннее цветение) [11]. Интенсивная вегетация морского фитопланктона начинается уже с конца февраля, как на нижней кромке льда, так и в подледной воде. В результате продуцируется автохтонные ОС в количествах соизмеримых с самыми богатыми прибрежными районами Мирового океана [5]. Это цветение существует весь теплый период года на относительно узкой полосе вдоль отступающей ледовой кромки, когда биологическая продукция достигает годового максимума, и в море поступают основные объемы континентального стока [22]. В дополнение к этому световой период уже составляет большую часть суток, а температура воздуха и воды установ-

ливается на максимальных во внутригодовом разрезе величинах. Поэтому на всей акватории Карского моря после схода льда, наряду со всеми ОС происходило также образование УВ.

Необходимо отметить, что осенью 2011 г. у северной оконечности желоба Св. Анны во фронтальной зоне температурно-соленостного фронта [8] также были определены концентрации АУВ (40–80 мкг/л) сопоставимые, или даже превышающие величину ПДК [14]. Поэтому для определения загрязненности акваторий нужно использовать не только величину ПДК, но и другие параметры, так как биогенный синтез может оказаться определяющим в суммарной концентрации УВ. К этому выводу пришли также при изучении осадков моря Бофорта, где несмотря на возросшую промышленную деятельность, связанную с нефтью, доминировали биогенные, в основном терригенные АУВ, и в последние три десятилетия осадки в целом оставались незагрязненными [34].

Распределение изученных компонентов на геохимическом барьере Обская губа–Карское море подчинялось закономерностям маргинального фильтра [13, 18]. Смещение морских и речных вод в эстуарных районах порождает эстуарную фронтальную зону, внутри которой формируются специфические высокоградиентные по горизонтали и вертикали условия среды [21]. На фоне начальной стадии смешения речных и морских вод, при резком изменении солености происходит образование взвесей и ОС во взвеси. При этом наблюдались локальные максимумы и минимумы в их распределении (рис. 2а), что определяется широтными смещениями эстуарной фронтальной зоны из-за приливов и ветрового воздействия.

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 наблюдалось увеличения концентраций АУВ и ПАУ (табл. 2). Качественный и количественный состав ОС в воде и осадках Обской губы указывал на утилизацию не только компонентов, поступающих с речным стоком, но и продуцируемых локально в самой губе.

В донных осадках, в противоположность существующим представлениям [14], концентрации $C_{\text{орг}}$ не зависели от их гранулометрического состава. Зависимости между содержанием $C_{\text{орг}}$, АУВ и влажностью осадков отсутствовали, так как значения $r(C_{\text{орг}}\text{—Вл.}) = 0.21$ и $r(\text{АУВ—Вл.}) = 0.36$ не имели статистической надежности при $P = 0.95$ для $n = 10$. Кроме того полностью отсутствовала связь в распределении $C_{\text{орг}}$ и АУВ: $r = -0.02$. Все это может указывать на разные источники фор-

мирования ОВ и АУВ и разные скорости их трансформации при поступлении в донные осадки.

Приведенные различия между взвесью, наилком и верхним слоем донных осадков могут указывать на быструю трансформацию ОС в процессах раннего диагенеза. Взвешенный материал у самого дна находится в более динамичной среде, чем донные осадки [12]. Поэтому химический состав наилка в большей степени подвержен изменениям физико-химических параметров среды (рН, содержание O_2 и др.), а наиболее лабильная составляющая — аморфные железоорганические флоккулы контролируется колонизирующими их микроорганизмами. В пограничную зону вода—осадок, т.е. в наилок, поступает сверху из водной толщи взвешенное ОВ, обеспечивающее деятельность гетеротрофов, а снизу из осадков — восстановленные соединения (NH_4^+ , HS^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} и др.), необходимые для деятельности автотрофных микроорганизмов. Численность микроорганизмов в наилке сопровождался ростом содержания низкомолекулярных алканов [12].

Наши данные оказались близки к результатам, полученным при изучении ПАУ в поверхностном слое донных осадков различных районах Карского моря в 1993–1994 гг., где средние концентрации изменялись в интервале 77–537 нг/г, с максимумом в Енисейском заливе [27]. При этом маркеры в составе ПАУ указывали на смешанную природу — пирогенную и петрогенную, а в заливах, из-за повышенной доли перелина — торф. В открытых районах Карского моря, как и в наших исследованиях, преобладали двух- и трехкольцевые полиарены, что указывало на их преимущественно нефтяное происхождение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В поверхностных водах во время схода сезонного льда среднее содержание АУВ возросло с 20 до 59 мкг/л. Эти концентрации, несмотря на то, что соизмеримы или даже выше величины ПДК для нефтяных УВ (50 мкг/л), обусловлены не нефтяным загрязнением, а их образованием в автохтонных процессах после схода льда и паводком Оби. Поэтому сравнение концентраций УВ только с величиной ПДК не может отражать экологическое состояние акваторий. На геохимическом барьере Обская губа—Карское море при изменении солёности происходит резкое уменьшение концентраций всех ОС и взвеси.

В донных осадках в отличие от поверхностных вод, не наблюдался рост концентраций $C_{орг}$, АУВ из-за разложения автохтонной взвеси и содержащихся в ней ОС в процессе седиментации. Транс-

формация взвеси на границе вода—дно приводит к уменьшению АУВ и $C_{орг}$ при переходе от наилка к донному осадку, а увеличение высокомолекулярных гомологов — к росту количества алканов в осадке по сравнению с наилком.

Аккумуляция в осадках нафталинов способствует росту содержания ПАУ по сравнению с поверхностной взвесью и наилком, что позволяет оценить загрязнение в основном как нефтяное. Наиболее вероятный источник загрязнений — поступление ПАУ с судовыми льдяными водами. Продукты сжигания топлива носят подчиненный характер.

Благодарности. Авторы благодарны А.С. Соломатиной, И.С. Халикову и А.В. Храмцовой за отбор проб и проведение анализов.

Источник финансирования. Результаты исследований получены в рамках государственного задания (тема № 0128-2021-0006), обобщение результатов и подготовка к публикации — при поддержке РНФ (проект 19-17-00234).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Агатова А.И.* Органическое вещество в морях России. М.: ВНИРО, 2017. 257 с.
2. *Беляев Н.А., Поняев М.С.* Органическое вещество пограничных зон Карского моря // Экосистема Карского моря — новые данные экспедиционных исследований. М.: АПР, 2015. С. 227–231.
3. *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.
4. *Вернадский В.И.* Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. М.: Наука, 2001. 376 с.
5. *Гершанович Д.Е., Елизаров А.А., Сапожников В.В.* Биопродуктивность океана М.: ВО «Агропромиздат», 1990. 236 с.
6. *Диагностический анализ состояния окружающей среды арктической зоны Российской Федерации (расширенное резюме).* М.: Научн. мир, 2011. 124 с.
7. *Елфимов В.И.* Изменение устьевых участков рек в период прохождения волны половодья. М.: РУДН, 2008. 208 с.
8. *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.
9. *Каминский В.Д., Супруненко О.И., Смирнов А.Н. и др.* Современное ресурсное состояние и перспективы освоения минерально-сырьевой базы шельфовой области российской Арктики. // Разведка и охрана недр. 2016. №9. С. 136–142.

10. Качество морских вод по гидрохимическим показателям. Ежегодник 2018. / Под ред. Коршенко А.Н. М.: Наука, 2019. 190 с.
11. Лапин С.А. Специфика формирования зон повышенной продуктивности в Обском эстуарии // Труды ВНИРО. 2014. Т. 152. С. 146–154.
12. 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.
13. Лисицын А.П. Современные представления об осадкообразовании в океанах и морях. Океан как природный самописец взаимодействия геосфер земли // Мировой океан. Т.2. М.: Науч. мир, 2014. С. 331–571.
14. Немировская И.А. Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М.: Научный мир, 2013. 432 с.
15. Немировская И.А. Распределение и происхождение углеводородов на трансарктическом разрезе через моря Сибири // Океанология. 2021. Т. 61. № 2. С. 209–219.
16. Немировская И.А., Кравчишина М.Д., Артемьев В.А. Изменчивость взвеси и органических соединений в поверхностных водах Атлантического и Южного океанов (по материалам экспедиционных исследований в 57-й РАЭ) // Проблемы Арктики и Антарктики. 2013. № 1 (95). С. 31–43.
17. Немировская И.А., Менько А.Н. Углеводороды в воде и донных осадках Карского моря // Геология морей и океанов. М. ГЕОС, 2013. Т. 4. С. 253–258.
18. Немировская И.А., Реджепова З.Ю. Поведение углеводородов в устьевых зонах арктических рек // Геохимия. 2018. № 8. С. 791–804.
19. Патин С.А. Нефтяные разливы и их воздействие на морскую среду и биоресурсы. М.: ВНИРО, 2008. 507 с.
20. Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 224 с.
21. Суханова И.Н., Флинт М.В., Маккавеев П.Н. и др. Структура фитоценозов Енисейского эстуария и прилегающего Карского шельфа в поздневесенний период // Океанология. 2020. Т. 60. № 6. С. 858–875.
22. Флинт М.В., Поярков С.Г., Римский-Корсаков Н.А. и др. 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.
23. Хаустов А.П., Редина М. М. Геохимические маркеры на основе соотношений концентраций ПАУ в нефти и нефтезагрязненных объектах // Геохимия. 2017. Т. 55. № 1. С. 57–67.
24. Экосистема Карского моря: от эстуариев Оби и Енисея до желоба Святой Анны // Океанология. 2015. Т. 55. № 4. С. 501.
25. AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme). Sources, Inputs and Concentrations of Petroleum Hydrocarbons, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and other Contaminants Related to Oil and Gas Activities in the Arctic. Oslo, Norway, 2007; Chapter 4. 87 p.
26. Corner E.D. Pollution studies with marine plankton. Part 1. // Advances in marine biology. 1978. № 15. P. 289–380.
27. 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.
28. Demidov A.B., Mosharov S.A., Makkaveev P.N. Patterns of the Kara Sea primary production in autumn: Biotic and abiotic forcing of subsurface layer // J. Mar. Systems. 2014. V. 132. P. 130–149.
29. 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.
30. 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 // Organic Geochemistry. 2000. V 31. P. 363–374.
31. 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.
32. Nishimura 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.
33. Venkatesan M.J. Occurrence and possible sources of perylene in marine sediments. – a Review // Mar. Chem. 1988. V. 25. P. 1–27.
34. 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.

Features of the Behavior of Organic Compounds in Water and Bottom Sediments in the Kara Sea During Seasonal Ice

I. A. Nemirovskaya^{a, #}, M. V. Flint^a

^aShirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

[#]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 of the surface waters and bottom sediments

in the western Kara Sea and the Gulf of Ob during the period of seasonal ice melting (July 2019) are considered. The highest content of OCs and suspended particulate matter in surface waters was found in the Gulf of Ob: AHCs up to 325 µg/L, PAHs up to 15 ng/L, and suspended particulate matter up to 15.5 mg/L. In the sea basin, the AHC concentrations increased on average from 20 to 59 µg/L, which was associated with flooding. A sharp decrease in all OC components supplied by the river runoff is observed at the geochemical barrier between the Gulf of Ob and the Kara Sea. The production of hydrocarbons and intensification of navigation in the southern part of the Kara Sea affect the AHC and PAH composition. Decomposition of autochthonous suspended particulate matter including the suspended OC during sedimentation leads to the absence of increasing concentrations of C_{org} , AHCs, and PAHs in the bottom sediments, unlike those in the surface waters.

Keywords: organic compounds, C_{org} , lipids, aliphatic hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons, suspended particulate matter, bottom sediments, Gulf of Ob, flood, seasonal ice