

УДК 550.47:556.54

УГЛЕВОДОРОДЫ НА ГРАНИЦЕ ВОДА–АТМОСФЕРА В БАРЕНЦЕВОМ И КАРСКОМ МОРЯХ

© 2023 г. И. А. Немировская¹, *, А. В. Храмцова¹, **¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, Россия

*e-mail: nemir44@mail.ru

**e-mail: asya-medvedeva95_16@mail.ru

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.

После доработки 06.10.2022 г.

Принята к публикации 16.12.2022 г.

Определены концентрации и состав углеводородов (УВ, алифатических – АУВ и полициклических ароматических углеводородов – ПАУ) в Баренцевом и Карском морях (80-й и 83-й рейсы НИС “Академик Мстислав Келдыш”, август 2020 г. и июнь 2021 г. соответственно) в поверхностном микрослое (ПМС), толщиной около 300 мкм, в тающих льдах и в поверхностных водах. Концентрирование УВ в ПМС происходит во взвеси. В Баренцевом море содержание АУВ во взвеси были ниже (31–96, в среднем 68 мкг/л) по сравнению с Карским (197–1051, в среднем 669 мкг/л), где исследования проводили в раннелетний сезон. Концентрации АУВ в ПМС во взвеси Карского моря были в 3.6 раз выше, чем в растворенной форме (127–217, в среднем 187 мкг/л), а по сравнению с взвесью поверхностных вод – почти в 15 раз выше. Аккумуляция органических соединений происходит также во льдах, но в меньшей степени, чем в ПМС. Состав алканов в ПМС и тающих льдах свидетельствует в основном о незначительном влиянии автохтонных процессов на образование УВ. Содержание ПАУ во взвеси также были выше в среднем в 4.8 раз, чем в растворенной форме. В составе ПАУ, согласно маркерам, прослеживалось влияние продуктов сгорания судового топлива.

Ключевые слова: поверхностный микрослой, тающий лед, Баренцево море, Карское море, алифатические углеводороды, полиароматические углеводороды, алканы, растворенная и взвешенные формы

DOI: 10.31857/S0030157423020107, **EDN:** NQJVT

На акватории Баренцева и Карского морей в настоящее время ведется активная хозяйственная деятельность, связанная, прежде всего с нефте- и газоразведочными работами и их добычей, рыбным промыслом, транспортным и военным судоходством [1]. Нефтегазовые ресурсы этих морей составляют доминирующую часть (88%) извлекаемых углеводородных ресурсов арктического шельфа, которые оцениваются в 100 млрд т нефтяного эквивалента [8].

Освоение месторождений арктического шельфа приводит к тому, что география транспортировки сырой нефти и нефтепродуктов, в последние годы интенсивно расширяется [1]. Поэтому расположение основных терминалов совпадает с “горячими точками” с повышенными концентрациями УВ [5], так как 0.03% транспортируемой танкерами нефти и нефтепродуктов теряется по различным причинам [2, 20]. Антропофера, где распространяются загрязняющие вещества, тесно связана с другими внешними сферами: атмо-, крио-, гидро-, седименто- и биосферой [14]. Это обусловлено не только источниками поступления загрязняющих веществ, но и их трансфор-

мацией и распределением по различным формам миграции [5, 20, 23, 29]. Поэтому актуальность изучения поведения углеводородов (УВ) в Баренцевом и Карском морях не вызывает сомнений.

В Арктике серьезные локальные загрязнения могут при определенных условиях приобретать региональный и даже циркумполярный характер [5]. Согласно данным со спутников в прибрежных акваториях нефтяные пленки встречаются довольно часто [24]. По имеющимся оценкам на морские перевозки нефти приходится в среднем 37% от суммарного поступления УВ в Мировой океан [23, 29].

Геохимическая барьерная зона атмосфера–вода – поверхностный микрослой (ПМС), толщиной около 300 мкм, привлекает внимание исследователей прежде потому, что здесь наблюдается резкое сгущение физических, химических и биологических свойств и здесь происходит аккумуляция загрязняющих веществ [12, 15, 34]. ПМС играет важную роль в современных флуктуациях климата, так как является межфазной зоной [12, 34], которая может существенно влиять

на энергомассообмен между океаном и атмосферой. Несмотря на то, что существование ПМС было известно давно, этот слой оставался в отдельной исследовательской нише, в первую очередь потому, что считалось, что он не существует в типичных океанических условиях [12, 33]. Недавние исследования показывают, что ПМС в значительной степени покрывает океан [34], что подчеркивает его глобальную значимость.

Кроме того органические соединения концентрируются во льдах, особенно на границе лед–вода [30]. В этом слое происходит наиболее значительное развитие диатомовых водорослей – ключевого биотопа морской экосистемы в высоких широтах [27].

С целью определения изменчивости в содержании и составе УВ (АУВ и ПАУ) в растворенной и взвешенной формах проведено их исследование в ПМС, льдах и поверхностных водах в Баренцевом и Карском морях (80-й и 83-й рейсы НИС “Академик Мстислав Келдыш”, соответственно август 2020 г. и июнь 2021 г.). Эти исследования необходимы для понимания изменений, происходящих в арктических экосистемах не только под влиянием текущих климатических процессов, но и при увеличении антропогенной деятельности.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Пробы ПМС отбирали с бака судна специальным экраном из нержавеющей стали, рекомендованным МОК/ВМО на станциях [22]. Этим же экраном были отобраны отдельные пробы льда. Кроме того пробы льда отбирали с трапа судна или с кормы специальной сетью. Для предотвращения загрязнения верхний слой льда снимали ножом из нержавеющей стали. Поверхностную воду отбирали при приближении судна к станции ведром.

Фильтрацию взвеси для определения ее массовой концентрации (мг/л) проводили в судовой лаборатории стандартным методом под вакуумом 400 мбар через мембранные ядерные фильтры (Ø пор 0.45 мкм, Ø фильтра 47 мм, производства ОИЯИ, г. Дубна). Каждую пробу одновременно фильтровали через три параллельных фильтра. Затем фильтры промывали дистиллированной водой и высушивали в чашках Петри при 55°C. Концентрацию взвеси определяли в лабораторных условиях взвешиванием фильтров с точностью до ±0.01 мг.

Для определения концентрации УВ взвесь фильтровали под вакуумом 200 мбар через стекловолоконные фильтры GF/F фирмы Whatman, предварительно прокаленные при 450°C, (Ø фильтра 47 мм, эффективный размер пор 0.7 мкм).

Все органические растворители имели квалификацию о.с.ч. Метиленхлоридом экстрагировали суммарную фракцию органических соединений (липиды) из проб взвеси и расплавленных проб льда в ультразвуковой ванне, а из проб воды – специальной мешалкой в 5 л бутылках. Далее пробу концентрировали упариванием в роторном испарителе и переносили в бюксы для дальнейших анализов.

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 [9] на приборе IRAffinity-1 Shimadzu, Япония. В качестве стандарта использовали смесь (по объему): 37.5% изооктана, 37.5% гексадекана и 25% бензола (ГСО 7822-2000). Чувствительность метода – 3 мкг/мл экстракта [16].

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

Суммарную концентрацию ПАУ (после колоночной хроматографии) определяли методом флуориметрии на приборе “Trilogy” США, относительно стандарта нефтепродукта в гексане (ГСО 7950). Состав ПАУ определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографе “LC-20 Prominence” (Shimadzu, Япония); колонка – “Envirosep PP”, при температуре термостата 40°C в градиентном режиме (от 50% до 90% объемной доли ацетонитрила в воде); скорость потока элюента – 1 см³/мин. При этом использовали флуоресцентный детектор “RF-20A” с программируемыми длинами волн поглощения и возбуждения. Расчет проводили с помощью программного обеспечения “LC Solution”. Калибровали прибор при помощи индивидуальных ПАУ и их смесей производства фирмы “Supelco” (Merck, Германия). В результате были идентифицированы приоритетные полиарены, рекомендованные при изучении загрязненности морских объектов ЕРА (Environmental Pollution Agency) [28]: Н–нафталин, 1-МеНАФ – 1-метилнафталин, 2-МеНАФ – 2-метилнафталин, АЦН – аценафтен, ФЛР – флуорен, ФЕН – фенантрен, АНТР – антрацен, ФЛ – флуорантен, ПР – пирен, БаН – бенз(а)антрацен, ХР – хризен, БеП – бенз(е)пирен, БбФЛ – бенз(б)флуорантен, БкФЛ – бенз(к)флуорантен, БП – бенз(а)пирен, ДБаhА – дибенз(а,h)антрацен, БПЛ – бенз(g,h,i)перилен, ИНД – индено[1,2,3-с,d]пирен.

Таблица 1. Содержание органических соединений во взвеси в ПМС, во льдах и поверхностных водах Баренцева моря

| Станция | Горизонт | Липиды, мкг/л | АУВ, мкг/л | % АУВ от липидов | ПАУ*, нг/л |
|---------|----------|---------------|------------|------------------|------------|
| 6840 | ПМС | 264 | 96 | 36 | 367 |
| | Поверхн. | 15 | 8 | 53 | 114 |
| 6841 | ПМС | 211 | 89 | 42 | 562 |
| | Поверхн. | 44 | 29 | 66 | 546 |
| | 351 м | 27 | 13 | 48 | 121 |
| 6860 | Поверхн. | 112 | 25 | 22 | 89 |
| | Лед-1 | 178 | 24 | 14 | 189 |
| | Лед-1** | 61 | 20 | 33 | 89 |
| | Лед-2 | 308 | 58 | 19 | 132 |
| 6868 | Лед-2** | 54 | 21 | 39 | 100 |
| | ПМС | 219 | 76 | 35 | 240 |
| 6869 | Поверхн. | 37 | 9 | 24 | 122 |
| | ПМС | 138 | 46 | 33 | 325 |
| 6873 | Поверхн. | 50 | 20 | 40 | 102 |
| | ПМС | 116 | 31 | 27 | 444 |
| | Поверхн. | 46 | 14 | 30 | 92 |

* Определены флуоресцентным методом.

** Растворенная форма, остальное все во взвеси.

Состав взвеси определяли на сканирующем электронном микроскопе VEGA-3sem, фирмы TESCAN, Чехия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В Баренцевом море в августе 2020 г. в ПМС концентрации липидов (116–264 мкг/л) и АУВ (31–96 мкг/л) во взвеси были значительно выше, чем в поверхностном слое (15–112 мкг/л для липидов и 8–29 мкг/л для АУВ, табл. 1).

Концентрирование гидрофобных АУВ в ПМС по сравнению с поверхностными водами должно происходить в большей степени, чем более полярных липидов (рис. 1). Действительно на станциях 6858, 6869 и 6870 коэффициент обогащения в ПМС для АУВ был выше (1.7–8.4), чем для липидов (1.3–5.9). Однако в районе сипов, в Стурфиорде, где происходит высачивание УВ из осадочной толщи (станции 6840 и 6841 [10, 31]), эта закономерность нарушалась. Аккумуляция липидов в ПМС по сравнению с поверхностными водами здесь выше (4.8 и 18.9), чем АУВ (1.7 и 12). В составе алканов на этих станциях доминировали высокомолекулярные гомологи: отношение низко- к высокомолекулярным алканам – L/H (рассчитывается как $\sum(C_{9-24})/\sum(C_{25-35})$) колебалось в интервале 0.1–0.3 (табл. 2). На ст. 6841 была установлена наиболее низкая величина СРІ (отношение суммы нечетных алканов к сумме чет-

ных в высокомолекулярной области) в ПМС – 1.02), а в поверхностных водах – 1.29.

В составе алканов в низкомолекулярной области их распределение плавное (рис. 1в, г), а величины отношения C_{17}/C_{25} низкое – 0.02–0.17, с более высокими значениями в поверхностных водах (табл. 2).

Содержание ПАУ в ПМС изменялось от 240 до 562 нг/л и также было выше, чем в поверхностных водах на этих станциях 89–546 нг/л.

В 2-х пробах льда отобранных на ст. 6860 (первая проба отобрана треугольным экраном с бака судна, вторая – с трапа), также происходило концентрирование всех соединений по сравнению с поверхностной водой, особенно во второй пробе, где содержание взвеси между льдом и водой различалось в 1.7 раз, а содержание АУВ – более, чем в 2.8 раза. Концентрация липидов во взвеси составила 308 мкг/л, а в подледной воде – 112 мкг/л (табл. 1). При этом содержание АУВ и липидов в растворенной форме было близким во льдах и в подледной воде. Здесь так же, как в ПМС в составе алканов доминировали высокомолекулярные гомологи (отношение L/H – 0.04 и 0.45), при пологом их распределении в низкомолекулярной области. Тем не менее, отношение C_{17}/C_{25} было повышено (0.16–0.17) по сравнению с ПМС, что может свидетельствовать о большем влиянии автотонных процессов на формирование УВ во

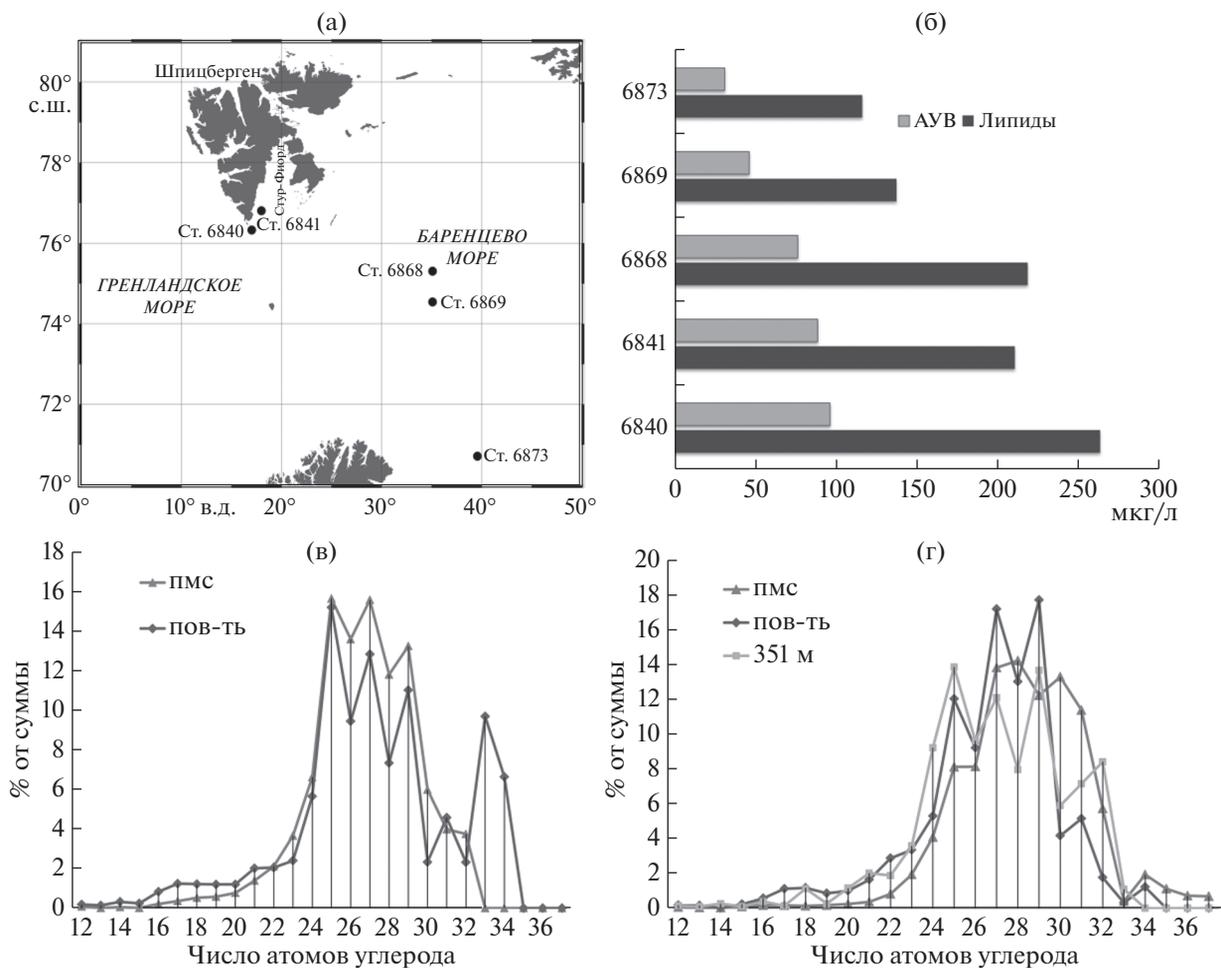


Рис. 1. Расположение станций в Баренцевом море (а), распределение концентраций липидов и АУВ (мкг/л) во взвеси в ПМС (б) и состав алканов на станциях 6840 (в) и 6841 (г).

льдах. Концентрации ПАУ во льдах оказались довольно низкими: 89–100 нг/л (табл. 1).

В Карском море в ПМС содержание АУВ изменялось во взвеси в интервале 197–1051 мкг/л (табл. 3), в среднем 669 мкг/л (стандартное отклонение – $\sigma = 251$), с максимумом у оконечности Н. Земли в желобе Святой Анны (рис. 3). Концентрации АУВ в ПМС в растворенной форме были значительно ниже: 127 – 217 мкг/л (табл. 3), в среднем 187 ($\sigma = 54$) мкг/л. Обусловлено это повышенной концентрацией самой взвеси в ПМС, где ее содержание в среднем составило 1.89 мг/л, и было в 6 раз выше, чем в поверхностном слое – в среднем 0.33 мг/л.

В поверхностных водах содержание АУВ во взвеси изменялось в интервале 15–120, в среднем 44 ($\sigma = 33$) мкг/л. Столь высокая средняя концентрация возникла из-за аномального содержания АУВ на ст. 7021 (рис. 3 г). В большинстве проб содержание АУВ колебалось в интервале 20–30 мкг/л и было сопоставимо с данными, полученными во время паводка 2019 г., где средние концентрации

увеличивались от открытых районов Карского моря к Обской губе в среднем в интервале 20–59 мкг/л [18]. В растворенной форме содержание АУВ изменялось от 13 до 39 мкг/л (табл. 3), в среднем 22 ($\sigma = 13$) мкг/л, и незначительно отличалось от их содержания во взвеси поверхностных вод.

На ст. 7021 вместо ПМС был отобран лед, а на ст. 7023 были отобраны разные формы льда: небольшие куски льда – треугольным экраном для отбора ПМС с бака судна (лед-1), лед толщиной до 0.5 м сетью с кормы судна (лед-2, лед-3), ведром с трапа – “шуга”, рыхлый лед, смешанный с водой (“ледяная каша”) между большими кусками льда.

Оказалось, что в большей степени аккумуляция УВ происходит в шуге, особенно для ПАУ (рис. 4). Вода при волнении на поверхности, размягкая лед, оказывает на его структуру двойное действие: увеличивает число каналов и капилляров во льду, а также расширяет их диаметр, что интенсифицирует процессы обмена между водой и льдом. В частности для ПАУ, определен-

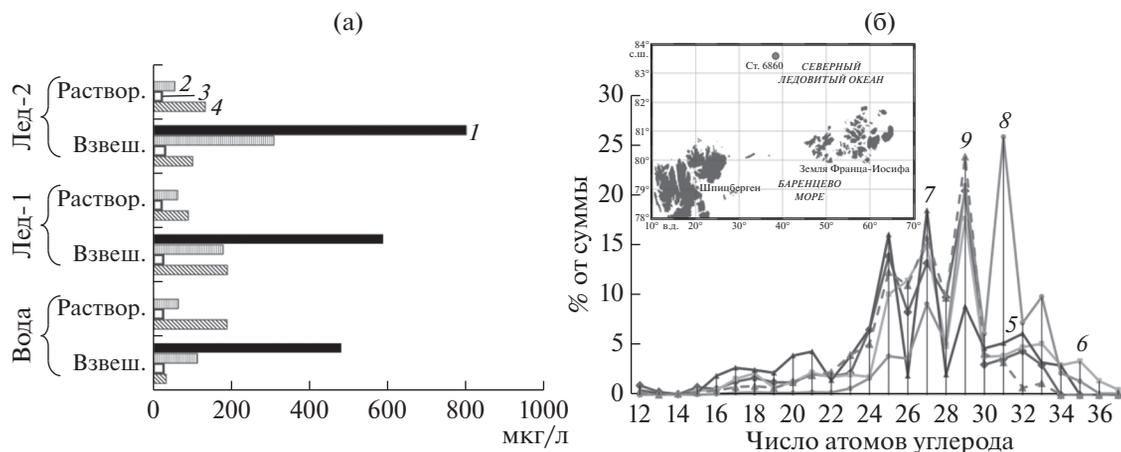


Рис. 2. Распределение взеси (1), липидов (2); АУВ (3); ПАУ (4, нг/л); между льдом и подледной водой в растворенной и взвешенной формах (а) и состав алканов (б) на ст. 6860: лед-1, взвеш. (5); лед-1, раствор. (6); лед-2, взвеш. (7); лед-2, раствор. (8); поверхность, взвеш. (9). На вставке расположение ст. 6860 в Баренцевом море.

Таблица 2. Распределение маркеров в составе алканов в ПМС, льдах и поверхностных водах

| Станция | Форма | Горизонт | АУВ | Маркеры состава алканов | | | | | |
|--------------------------------|----------|----------|-------|-------------------------|------|------|------|------|---------------------|
| | | | мкг/л | C_{17}/C_{25} | L/H | Paq | CPI | Ki | $i-C_{19}/i-C_{20}$ |
| Баренцево море, август 2020 г. | | | | | | | | | |
| 6840 | Взвеш. | ПМС | 96 | 0.02 | 0.20 | 0.53 | 1.19 | 1.48 | 0.40 |
| | » | Поверхн. | 8 | 0.08 | 0.24 | 0.53 | 1.52 | 1.82 | 0.42 |
| 6841 | » | ПМС | 89 | 0.02 | 0.10 | 0.43 | 1.02 | 1.91 | 0.43 |
| | » | Поверхн. | 29 | 0.09 | 0.26 | 0.40 | 1.29 | 1.11 | 0.47 |
| 6868 | » | ПМС | 76 | 0.01 | 0.10 | 0.33 | 1.11 | 2.02 | 0.57 |
| 6860 | » | Лед-1 | 24 | 0.10 | 0.30 | 0.40 | 1.62 | 2.76 | 0.64 |
| | Раствор. | Лед-1 | 20 | 0.16 | 0.18 | 0.36 | 1.72 | 1.59 | 0.29 |
| | Раствор. | Лед-2 | 21 | 0.06 | 0.04 | 0.09 | 2.67 | 1.62 | 0.22 |
| | Взвеш. | Лед-2 | 58 | 0.17 | 0.45 | 0.59 | 1.86 | 2.12 | 0.41 |
| Карское море, июнь 2021 г. | | | | | | | | | |
| 7020 | Раствор. | ПМС | 195 | 0.09 | 0.22 | 0.20 | 1.69 | 0.22 | 0.20 |
| | Взвеш. | | 604 | 0.07 | 0.29 | 0.36 | 1.34 | 0.23 | 0.19 |
| | Раствор. | Поверхн. | 33 | 0.17 | 0.36 | 0.36 | 1.05 | 0.18 | 0.13 |
| | Взвеш. | | 81 | 0.10 | 0.23 | 0.29 | 1.26 | 0.44 | 0.04 |
| 7021 | Раствор. | Лед | 28 | 0.15 | 0.57 | 0.40 | 1.53 | 0.88 | 0.01 |
| | Взвеш. | | 53 | 0.07 | 0.23 | 0.22 | 2.16 | 0.30 | 0.06 |
| | Раствор. | Поверхн. | 36 | 0.04 | 0.11 | 0.20 | 1.91 | 0.22 | 0.19 |
| | Взвеш. | | 120 | 0.06 | 0.22 | 0.37 | 1.17 | 0.24 | 0.14 |
| 7026 | Раствор. | ПМС | 89 | 0.22 | 1.25 | 0.61 | 1.12 | 0.12 | 0.45 |
| | Взвеш. | | 476 | 0.17 | 0.68 | 0.43 | 1.08 | 1.31 | 0.19 |
| | Раствор. | Поверхн. | 22 | 0.16 | 0.94 | 0.40 | 1.13 | 0.09 | 0.47 |
| | Взвеш. | | 24 | 0.31 | 1.18 | 0.53 | 1.47 | 0.80 | 0.23 |

Примечание. (L/H – $\Sigma(C_{10-24})/\Sigma(C_{25-35})$; Paq – $(C_{23} + C_{25})/(C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31})$; CPI – $\Sigma(\text{нечет})/\Sigma(\text{чет})$; K_i – $(i-C_{19} + C_{20})/(C_{17} + C_{18})$).

Таблица 3 Содержание органических соединений в различных формах в ПМС, льдах и поверхностных водах Карского моря

| Станция | Горизонт | Форма | АУВ, мкг/л | ПАУ*, нг/л | Взвесь, мг/л | АУВ, мкг/мг взвеси | ПАУ**, нг/л |
|---------|----------|----------|------------|------------|--------------|--------------------|-------------|
| 7015 | ПМС | Раствор. | 209 | 333 | | | |
| | | Взвеш. | 1007 | 1040 | 1.91 | 527 | 545 |
| | Поверх. | Раствор. | 39 | 40 | | | |
| | | Взвеш. | 53 | 50 | 0.30 | 177 | 167 |
| 7016 | ПМС | Раствор. | 127 | 227 | | | |
| | | Взвеш. | 626 | 655 | 2.24 | 279 | 210 |
| | Поверх. | Раствор. | 17 | 46 | | | |
| | | Взвеш. | 22 | 20 | 0.37 | 59 | 82 |
| 7017 | ПМС | Раствор. | 184 | 360 | | | |
| | | Взвеш. | 908 | 1440 | 2.74 | 331 | 525 |
| | Поверх. | Раствор. | 7 | <4 | | | |
| | | Взвеш. | 15 | 78 | 0.35 | 42 | 23 |
| 7018 | Поверх. | Раствор. | 13 | <4 | | | |
| | | Взвеш. | 15 | <4 | 0.41 | 50 | – |
| 7019 | ПМС | Раствор. | 217 | 450 | | | |
| | | Взвеш. | 512 | 920 | 2.65 | 193 | 652 |
| | Поверх. | Раствор. | 13 | <4 | | | |
| | | Взвеш. | 37 | 6 | 0.30 | 123 | 20 |
| 7020 | ПМС | Раствор. | 195 | 520 | | | |
| | | Взвеш. | 604 | 760 | 0.97 | 623 | 374 |
| | Поверх. | Раствор. | 33 | 58 | | | |
| | | Взвеш. | 81 | 82 | 0.46 | 176 | 178 |
| 7021 | Поверх. | Раствор. | 36 | 84 | | | |
| | | Взвеш. | 120 | 460 | 0.24 | 502 | 62 |
| | Лед | Раствор. | 28 | 80 | | | |
| | | Взвеш. | 53 | 96 | 2.09 | 26 | 46 |
| 7023 | ПМС | Раствор. | 117 | 50 | | | |
| | | Взвеш. | 637 | 860 | 2.36 | 270 | 622 |
| | Поверх. | Раствор. | 23 | 32 | | | |
| | | Взвеш. | 27 | 60 | 0.50 | 53 | 94 |
| | Лед-1*** | Раствор. | 43 | 44 | | | |
| | | Взвеш. | 61 | 32 | 2.65 | 23 | 17 |
| | Лед-2 | Раствор. | 39 | 38 | | | |
| | | Взвеш. | 44 | 90 | 2.90 | 15 | 31 |
| | Лед-3 | Раствор. | 46 | 72 | | | |
| | | Взвеш. | 34 | 84 | 5.01 | 7 | 17 |
| | Шуга | Раствор. | 45 | 74 | | | |
| | | Взвеш. | 66 | 92 | 2.71 | 24 | 34 |
| 7025 | ПМС | Раствор. | 187 | 360 | | | |
| | | Взвеш. | 1051 | 660 | 1.15 | 913 | 574 |
| | Поверх. | Раствор. | 29 | 60 | | | |
| | | Взвеш. | 30 | 116 | 0.24 | 126 | 41 |
| 7026 | ПМС | Раствор. | 89 | 50 | | | |
| | | Взвеш. | 476 | 800 | 1.00 | 476 | 292 |
| | Поверх. | Раствор. | 22 | <4 | | | |
| | | Взвеш. | 24 | 56 | 0.17 | 143 | 94 |
| 7043 | ПМС | Раствор. | 104 | 25 | | | |
| | | Взвеш. | 197 | 433 | 2.00 | 98 | 297 |
| | Поверх. | Раствор. | 30 | 8 | | | |
| | | Взвеш. | 48 | 84 | 0.31 | 156 | 82 |

* определены методом флуориметрии;

** определены методом ВЭЖХ;

***Лед-1 – отобран с бака треугольным экраном; лед-2 и лед-3 – специальной сетью; шуга – с трапа судна.

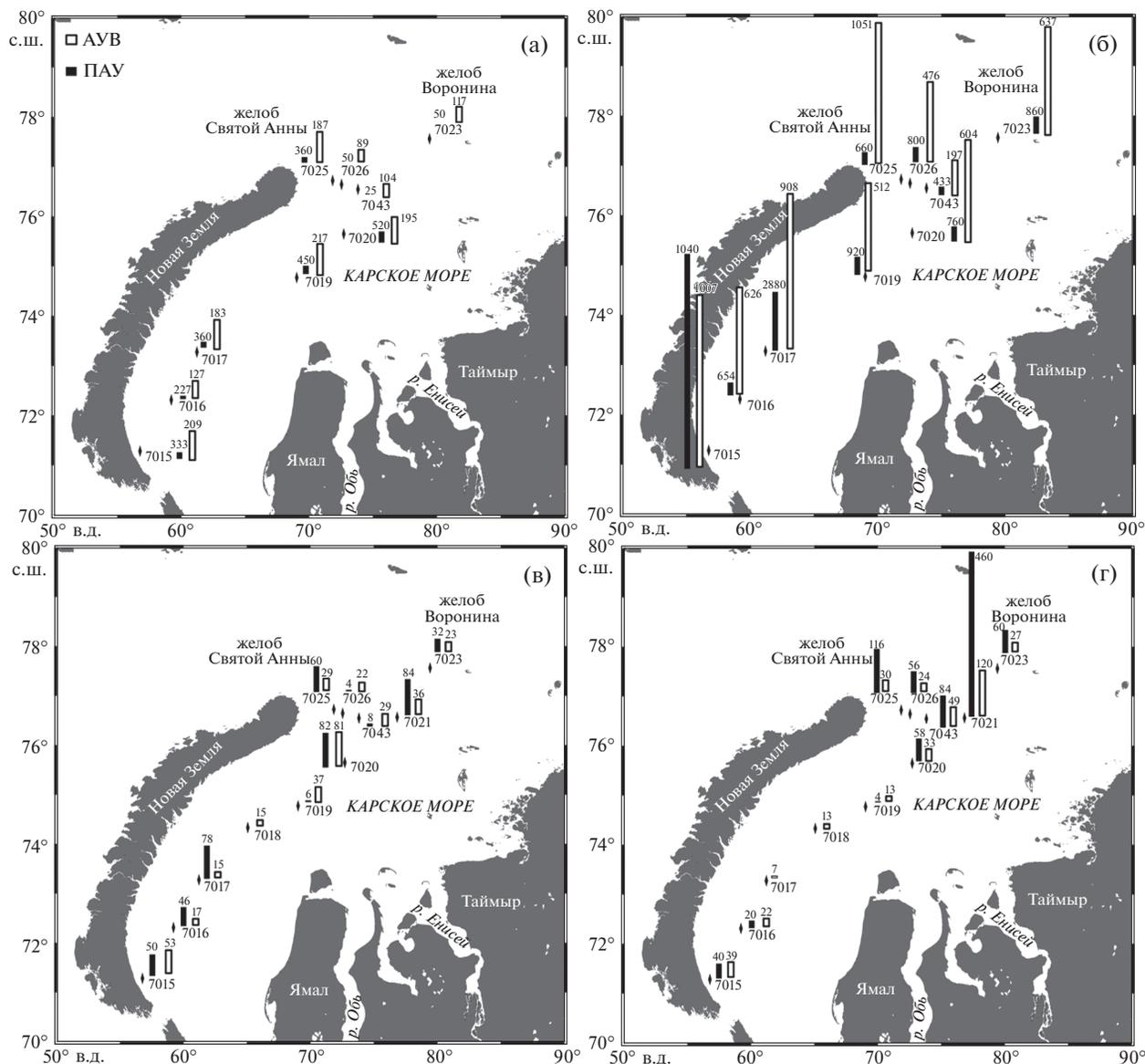


Рис. 3. Распределение АУВ (мкг/л, светлые столбцы) и ПАУ (нг/л, черные столбцы) в растворенной (а, в) и взвешенной (б, г) формах в ПМС (а, б) и в поверхностных водах (в, г) в Карском море.

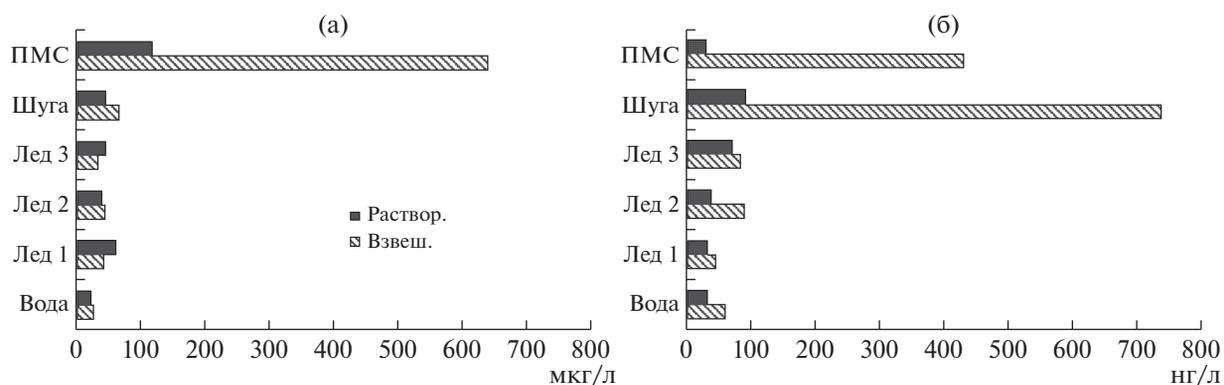


Рис. 4. Распределение АУВ (а) и ПАУ (б) в растворенной форме и во взвеси в ПМС, разных формах льда и подледной воде на ст. 7023, Карское море.

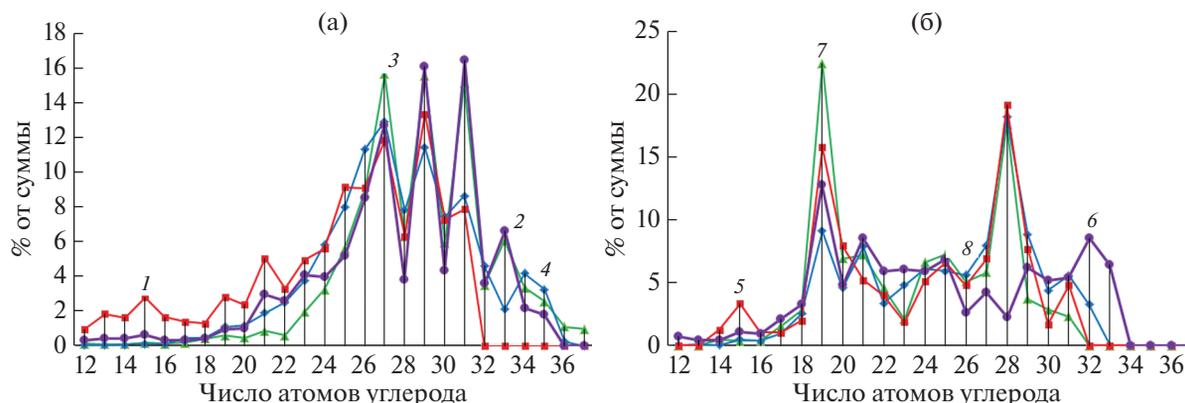


Рис. 5. Состав алканов на станциях 7021 (а) и 7026 (б): 1, 2 — лед в растворенной и взвешенной формах; 3, 4 — поверхностная вода в растворенной и взвешенной формах; 5, 6 — ПМС в растворенной и взвешенной формах; 7, 8 — поверхностная вода в растворенной и взвешенной формах.

ных флуоресцентным методом, концентрации в шуге и поверхностных водах различались в растворенной форме в 11 раз (табл. 3).

Содержание ПАУ в пробах льда, отобранных треугольным экраном и сетью с кормы судна, оказались близкими (табл. 3) и значительно были ниже, чем в ПМС (последнее также может свидетельствовать об отсутствии загрязняющих веществ при отборе пробы с кормы судна сетью). Близкие результаты были получены в пробе льда, отобранной на ст. 7021 треугольным экраном с бака судна (табл. 3). Содержание ПАУ во льду в растворенной форме и в подледной воде было практически равным, однако во взвеси их концентрации в среднем в 4.8 раз были выше, чем в растворенной форме.

Состав алканов в большинстве изученных пробах льда был однотипным (рис. 5а), и был близок к распределению гомологов в тающих льдах Баренцева моря (рис. 2). Отношение L/H в основном было < 1 (табл. 2). Доминировали высокомолекулярные гомологи. Минимальное зна-

чение этого параметра 0.11 установлено в растворенной форме в поверхностных водах на ст. 7021. В этой пробе также минимальное значение отношения $C_{17}/C_{25} - 0.04$, $Paq - (C_{23} + C_{25})/(C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31}) - 0.20$, довольно низкая величина коэффициента изопреноидности $Ki - (i-C_{19} + C_{20})/(C_{17} + C_{18}) - 0.22$ и повышенная величина СРІ в высокомолекулярной области — 1.91. Все это может указывать на слабые автохтонные процессы в поверхностном слое вод в этом районе. Исключение установлено на ст. 7026, где состав алканов резко отличался от их состава на других станциях (рис. 5б). Здесь наблюдалось бимодальное распределение гомологов: в низкомолекулярной области доминировали n-C₁₅-C₁₉, а в высокомолекулярной — n-C₂₈, относительное содержание которого колебалось от 2.3 до 19.1% от суммы n-алканов. Отношение L/H > 1.

Содержание ПАУ в отдельных пробах, полученных методом ВЭЖХ — 1–103 нг/л (табл. 4), ниже, по сравнению с данными метода флуориметрии 4–1040 нг/л, который определяет все флу-

Таблица 4. Концентрации органических соединений на некоторых станциях и распределение маркеров в составе ПАУ (метод ВЭЖХ)

| Станция, Форма | Объект | АУВ, мкг/л | ΣПАУ, нг/л | ΣНАФ/ΣПАУ, % | ФЛТ/ПР | ΣНАФ/ФЕН | (ПР + ФЛТ)/(ФЕН + ХР) | ФЕН/АНТР | Σ2–3 кол./Σ5–6 кол. | ФЛТ/(ФЛТ + ПР) |
|----------------|--------|------------|------------|--------------|--------|----------|-----------------------|----------|---------------------|----------------|
| 7015, взвеш. | ПМС | 1007 | 103 | 1.9 | 0.67 | 0.21 | 6.18 | 0 | 0.131 | 0.40 |
| 7017, взвеш. | ПМС | 908 | 26 | 7.8 | 1.45 | 1.00 | 7.00 | 0 | 0.184 | 0.59 |
| 7023, взвеш. | ПМС | 637 | 18 | 1.1 | 1.37 | 0.07 | 4.13 | 483 | 0.211 | 0.58 |
| 7023, раствор. | Лед-3 | 62 | 1 | 10.5 | 1.44 | 0.31 | 1.29 | 0 | 0.835 | 0.59 |
| 7023, взвеш. | Шуга | 66 | 4 | 5.0 | 2.03 | 0.14 | 1.43 | 933 | 0.698 | 0.67 |
| 7025, раствор. | ПМС | 1051 | 7 | 5.4 | 1.08 | 0.44 | 4.55 | 21.3 | 0.246 | 0.52 |
| 7025, взвеш. | ПМС | 187 | 21 | 9.6 | 1.06 | 0.57 | 3.58 | 0 | 0.376 | 0.51 |

Примечание: ΣНАФ — сумма нафталина, 1-метилнафталина и 2-метилнафталина, ФЛТ — флуорантен, ПР — пирен, ХР — хризен, ФЕН — фенантрен, АНТР — антрацен.

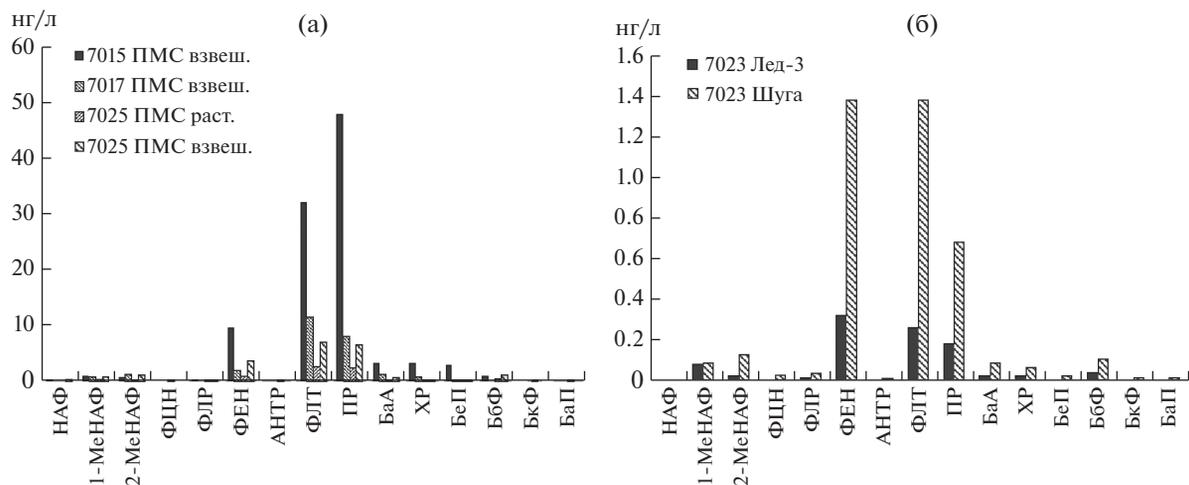


Рис. 6. Состав ПАУ, определенный в отдельных пробах методом ВЭЖХ.

оресцирующие соединения, и таким образом мы заведомо получаем завышенные концентрации.

В составе ПАУ доминировали фенантрен, флуорантен и пирен (рис. 6). Фенантрен и флуорантен наиболее устойчивые полиарены, которые распространены в природных объектах [21, 23, 35]. Увеличение доли пирена происходит в ПМС во взвеси на ст. 7015, наиболее приближенной к Карским воротам.

Таким образом, необходимо отметить, что ПМС, существующий на границе атмосферы и гидросферы и занимающий 70% земной поверхности [13], обладает свойствами, отличающими его от поверхностных вод. Кроме того ПМС выступает в качестве своеобразного фильтра, предохраняющего водную толщу от поступления органических загрязняющих веществ в форме пленочных нефтепродуктов и из атмосферы. Однако ПМС в условиях сильного ветра и волнения разрушается, превращаясь из непрерывной квазидвумерной структуры в объемные дисперсии типа морской пены и воздушно-капельной дисперсии [12], поэтому этот слой отбирают при волнении меньше трех баллов.

Антропогенные загрязнения и прежде всего нефтяные, накапливаются вблизи морской поверхности, и могут влиять на энергомассообмен между океаном и атмосферой [7, 15]. Считалось, что органические соединения деградируют в этом слое в большей степени по сравнению с поверхностными водами [7]. Здесь формируется особое сообщество микроорганизмов – нейстон. Тем не менее, состав алканов в основном, как в Баренцевом (рис. 2) так и в Карском морях (рис. 4), свидетельствовал о незначительных автохтонных процессах в этом слое. Исключение представляет состав алканов в ПМС на ст. 7026 во фронтальной зоне Карского моря в районе желоба Св. Анны.

Здесь алканы указывают на влияние как гомологов фитопланктона ($n-C_{15}-C_{19}$), так и микробных процессов ($n-C_{28}$) [32]. Ранее в этом районе, в зоне температурно-соленостного фронта содержание АУВ увеличивалось в растворенной форме в 4 (до 40 мкг/л), а во взвешенной в 11 раз (80 мкг/л) по сравнению с близлежащими станциями и было соизмеримо с величиной ПДК для нефтяных УВ (50 мкг/л). Рост концентраций здесь обусловлен естественными природными процессами, так как происходил в области высоких градиентов температуры между арктическими водами и водами, опресненными материковым стоком, и маркировался также высокими градиентами концентраций хлорофилла, растворенного ОВ и взвеси [6, 17]. При этом было отмечено, что положение фронтальных зон значительно меняется от года к году и предположительно связано с влиянием интенсивных ветровых событий.

Просмотр проб фильтрационной взвеси под электронным сканирующим микроскопом показал (рис. 7), что агрегаты из ПМС были более крупными по сравнению с поверхностными водами, достигая 300–400 мкм, а иногда даже более. Связано это с тем, что ПМС обогащен микропланктоном, бактериями, тонкими обломками минералов и скелетами планктона.

Увеличение концентраций АУВ в ПМС происходит в основном за счет механического концентрирования здесь взвеси. Если бы в этом слое интенсивно развивался нейстон, то в низкомолекулярной области наблюдались бы пики $n-C_{17}$ – основного гомолога при автохтонном образовании алканов. Однако плавное распределение алканов в низкомолекулярной области может указывать на слабые автохтонные процессы в ПМС.

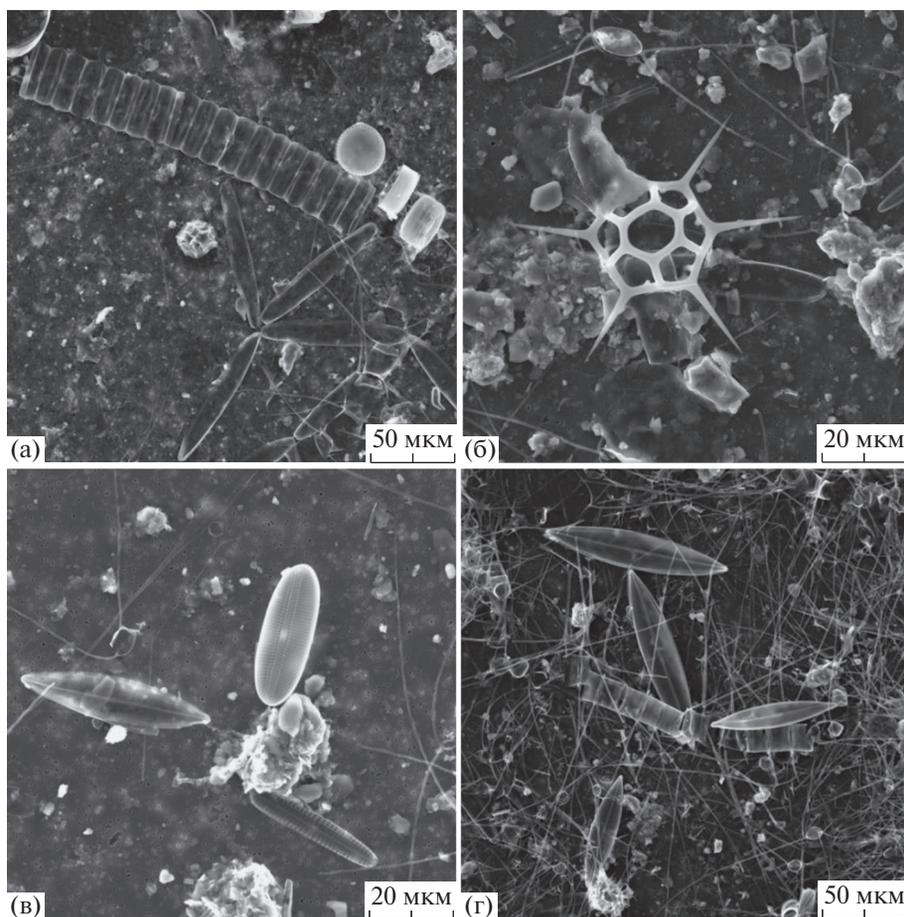


Рис. 7. Снимки фильтрационной взвеси: (а) – ст. 7019, ПМС, (б) – ст. 7023, шуга, (в) – ст. 7023, лед-1, (г) – ст. 7023, поверхностная вода.

Такой же состав алканов наблюдался и во льдах. При этом распределение алканов в ПМС и льдах Баренцева и Карского моря были близки. Последнее свидетельствовало так же о том, что при сходе сезонного льда, вопреки существующему мнению [4, 11], роль автохтонных процессов в ПМС, льдах и поверхностных водах незначительна.

В тающем льду концентрирование изучаемых соединений происходит в меньшей степени, чем в ПМС. Содержание АУВ и липидов в растворенной форме практически не изменялось во льдах и в подледной воде.

Примечательно, что на ст. 6841 в Стур-фиорде содержание ПАУ в ПМС и поверхностных водах было близким: 562 и 546 нг/л и значительно выше, чем в придонном горизонте – 121 нг/л (табл. 1). При потоке из поверхностных вод в ПМС видимо не происходит разложение более устойчивых по сравнению с АУВ полиаренов.

Необходимо отметить, что как в природных, так и антропогенных процессах образуются практически все полиарены [21, 23]. Однако, при сго-

рании топлива происходит преимущественное образование высокомолекулярных ПАУ (пирена, флуорантена, бензпирена и др.). В низкотемпературных процессах образования сырых нефтей доминируют низкомолекулярные полиарены: метилированные гомологи нафталина, фенантрена и др. [21, 23, 35]. Поэтому для определения их генезиса используют соотношения индивидуальных полиаренов – молекулярные маркеры (табл. 4). Влияние пиролитических процессов определяют величины отношений $\text{ФЛТ/ПР} (<1)$, $\text{ФЛТ}/(\text{ПР} + \text{ФЛТ}) < 0.5$ и $\sum 2-3 \text{ кольчатых}/\sum 5-6 \text{ кольчатых} (<1)$. Наиболее низкие значения этих отношений установлены во взвеси из ПМС на ст. 7015 в наиболее судоходном районе – Карские ворота. Это предположение подтверждает также низкие концентрации нафталинов (1.1–10.5% от $\sum \text{ПАУ}$) на этой станции, а также повышенные в ПМС концентрации АУВ (1007 мкг/л) и ПАУ (1040 нг/л).

Более высокие значения отношения $\sum 2-3 \text{ кольчатых}/\sum 5-6 \text{ кольчатых}$ во льдах (0.698–0.835) по сравнению с ПМС и поверхностными водами могут указывать на избирательную сорбцию ПАУ

льдами. Однако необходимо учитывать, что из-за разной устойчивости индивидуальных ПАУ, их состав изменяется со временем по сравнению с существующим в источниках эмиссии [16, 21].

В эстуарных зонах субмикронные фракции содержат в основном легкие полиарены [26]. На внешней границе шельфа происходит некоторое обогащение коллоидной фракции соединениями большей массы, связанное с перераспределением из водной фазы в процессе флокуляции. Скорее всего, субмикронная фракция унаследована от растворенной фазы, так как в этих формах доминировали, как правило, нафталин (наиболее растворимый) и флуорантен (наиболее стабильный) из идентифицированных незамещенных полиаренов (рис. 6). В отдельных случаях к доминирующим соединениям можно отнести хризен. В материале седиментационных ловушек также установлено относительное обогащение взвеси (и особенно фекальных пеллет) низкомолекулярными ПАУ (фенантrenom, флуорантеном, пиреном), по сравнению с подстилающими осадками [25]. Предполагается селективный переход легких полиаренов из растворенной формы во взвесь путем сорбции и соосаждения или биоаккумуляции и биоосаждения. К минорным компонентам в составе ПАУ воды и фильтрационной взвеси относятся высокомолекулярные полиарены, обладающие меньшей растворимостью и меньшим содержанием в источниках эмиссии. Основным носителем доминантных ПАУ является фракция >1.2 мкм, так как концентрации ПАУ в этой фракции были на порядок выше, чем в субмикронных [26].

Необходимо отметить, что кроме УВ, в ПМС наблюдали повышенные концентрации минерального фосфора, органического углерода и более высокие содержания взвешенных веществ и др. соединений по сравнению с нижележащими слоями воды [19]. Была выявлена прямая зависимость между численностью бактерий в ПМС и взвеси, а также между общей численностью бактерий нейстона и планктона в подповерхностном слое в летний период [3].

ВЫВОДЫ

В ПМС, который существует на границе атмосфера–вода происходит аккумуляцию УВ. Степень их концентрирования зависит не только от сформированности ПМС и гидрофобных свойств органических соединений, но и от геохимической обстановки района. Поэтому в районе флюидных потоков в Стур-фиорде в Баренцевом море степень концентрирования липидов выше, чем АУВ.

Аккумуляция гидрофобных АУВ и ПАУ в ПМС происходит во взвешенной форме. В Кар-

ском море концентрации АУВ во взвеси были почти в 4 раза выше по сравнению с растворенной формой (соответственно в среднем 669 и 187 мкг/л), а ПАУ – в 2.3 раза выше (соответственно 851 и 375 нг/л), что определяется в основном концентрациями самой взвеси, которые были выше в среднем в 7 раз, по сравнению с поверхностными водами (в среднем 2.33 и 0.33 мг/л соответственно).

На содержание УВ в ПМС оказывает влияние сезон исследования. Поэтому концентрации АУВ в позднеледниковый период в Карском море (до 1051 мкг/л, в среднем 669 мкг/л) были, выше, чем в летнюю межень в Баренцевом море (до 96 мкг/л, в среднем 68 мкг/л).

В тающем льду концентрирование АУВ как в Баренцевом (25–58 мкг/л), так и в Карском морях (28–66 мкг/л) происходит в меньшей степени, чем в ПМС. Последнее отличает тающий лед от растущего, где содержание АУВ во льдах было значительно выше, чем в подледной воде [30].

Состав алканов в ПМС и во льдах был близким. Во всех пробах наблюдалось плавное распределение гомологов в низкомолекулярной области и доминирование высокомолекулярных соединений. Это может свидетельствовать о слабых автохтонных процессах как в ПМС, так и в тающих сезонных льдах.

В составе ПАУ доминировали фенантрен, флуорантен и пирен, и по соотношению основных маркеров можно заключить, что их формирование происходит под влиянием продуктов сгорания судового топлива. Поэтому доля пирена возрастала в районе наиболее приближенном к Карским воротам.

Благодарность: Авторы благодарят В.Ю. Калгина, В.А. Чернова и Н.А. Беляева за помощь в отборе проб ПМС и льда, И.В. Суханову за интерпретацию данных по составу взвеси, полученной с помощью электронной микроскопии.

Финансирование: Экспедиция выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (№ FMWE-2021-0006), обработка проб, обобщение материалов и подготовка к публикации при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-17-00234-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бамбуляк А., Францен Б.* Транспортировка нефти из российской части Баренцева региона по состоянию на январь 2009 года. Тромсе: Акваплан-Нива, 2009. 97 с.
2. *Воробьев В.Л., Акимов В.А., Соколов Ю.И.* Предупреждение и ликвидация аварийных разливов нефти и нефтепродуктов. М.: МЧС России, 2005. 368 с.
3. *Галачьянц А.Д., Белькова Н.Л., Суханова Е.В. и др.* Численность бактериоценоза и физико-химические особенности поверхностного микрослоя

- озера Байкал // Поволж. экол. журн. 2018. № 4. С. 379–390.
4. Гершанович Д.Е., Елизаров А.А., Сапожников В.В. Биопродуктивность океана. М.: ВО “Агропромиздат”, 1990. 236 с.
 5. Диагностический анализ состояния окружающей среды арктической зоны Российской Федерации (расширенное резюме). М.: Научн. мир, 2011. 124 с.
 6. Завьялов П.О., Ижицкий А.С., Осадчиев А.А. и др. Структура термохалинных и био-оптических полей на поверхности Карского моря в сентябре 2011 г. // Океанология. Т. 55. № 4. С. 514–525.
 7. Израэль Ю.А., Цыбань А.В. Антропогенная экология океана. М.: Флинта, Наука, 2009. 532 с.
 8. 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
 9. Качество морских вод по гидрохимическим показателям. Ежегодник 2020. / Под ред. Коршенко А.Н. М.: Наука, 2021. 230 с.
 10. Кловиткин А.А., Политова Н.В., Новигатский А.Н. и др. Исследования европейской Арктики в 80-м рейсе научно-исследовательского судна “Академик Мстислав Келдыш” // Океанология. 2021. Т. 61. № 1. С. 156–158.
 11. Лапин С.А. Гидрологическая характеристика Обской губы в летне-осенний период // Океанология. 2011. Т. 51. № 6. С. 984–993.
 12. Лапшин В.Б., Рагулин И.Г. О поверхностном натяжении морской воды // Метеорология и гидрология. 1990. № 11. С. 83–85.
 13. Лапшин В.Б., Рагулин И.Г. Скорость газообмена океана с атмосферой в Сев. Атлантике по данным СВЧ радиометрии с ИСЗ “Космос-1602” // Океанология. 1989. № 4. С. 597–598.
 14. 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.
 15. Немировская И.А. Углеводороды в океане (снег–лед–вода–взвесь–донные осадки) М.: Научный мир, 2004. 328 с.
 16. Немировская И.А. Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М.: Научный мир, 2013. 432 с.
 17. Немировская И.А. Изменчивость концентраций и состава углеводородов во фронтальных зонах Карского моря // Океанология. 2015. Т. 55. № 4. С. 497–507.
 18. Немировская И.А., Флинт М.В. Особенности поведения органических соединений в воде и донных осадках в Карском море во время схода сезонного льда // Океанология. 2022. Т. 62. № 1. С. 64–74.
 19. Парфенова В.В. Разнообразие и физиолого-биохимические свойства гетеротрофных бактерий, выделенных из нейстона озера Байкал // Микробиология. 2016. Т. 85. № 5. С. 568–579.
 20. Патин С.А. Нефтяные разливы и их воздействие на морскую среду и биоресурсы. М.: ВНИРО, 2008. 507 с.
 21. Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 224 с.
 22. Справочники и руководства. МОК/ВМО. № 15. Париж: Юнеско, 1985. 12 с.
 23. AMAP. Sources, Inputs and Concentrations of Petroleum Hydrocarbons, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and other Contaminants Related to Oil and Gas Activities in the Arctic, Chapter 4 / Assessment 2007: Oil and Gas Activities in the Arctic – Effects and Potential Effects. V. 2. Oslo: AMAP, 2007.
 24. Ivanov A. Y., Ivonin D. V., Terleeva N. V. et al. Oil spills in the Barents Sea: The results of multiyear monitoring with synthetic aperture radar // Marine Pollution Bulletin. 2022. V. 179. P. 113677. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113677>
 25. Lippiatou E., Marty J. C., Saliot A. Sediment trap fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mediterranean Sea // Marine Chemistry. 1993. V. 44. P. 43–54.
 26. Lippiatou E., Saliot A. Hydrocarbon contamination of the Rhone delta and western Mediterranean // Marine Pollution Bulletin. 1991. V. 22. P. 297–304.
 27. Melnikov I. A. Antarctic Sea Ice Ecosystems: A Comparative Analysis. In *Arctic and Antarctic*; Nauka: Moscow, Russia, 2003. V. 36. P. 149–164.
 28. 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.
 29. NAS (National Academy of Sciences). Oil in the Sea III: Inputs, Fates, and Effects. Washington, D.C.: The National Academies Press, 2003. 265 p.
 30. Nemirovskaya I. A., Shevchenko V. P. Organic compounds and suspended particulate matter in snow of high latitude areas (Arctic and Antarctic) // Atmosphere. 2020. V. 11. № 9. 928 p. <https://doi.org/10.3390/atmos11090928>
 31. Nemirovskaya I. A., Khramtsova A. V. Features of the Hydrocarbon Distribution in the Bottom Sediments of the Norwegian and Barents Seas // Fluids 2021, 6, 456. <https://doi.org/10.3390/fluids6120456>
 32. Nishumura M., Baker E. W. Possible origin of n-alkanes with remarkable even-to-odd predominance in recent marine sediments // Geochim. Cosmochim. Acta. 1986. V. 50. № 2. P. 299–305.
 33. Wurl O., Obbard J. P. A review of pollutants in the sea-surface microlayer (SML): a unique habitat for marine organisms // Marine Poll. Bul. 48, 2004, P. 1016–1030. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2004.03.016>
 34. Wurl O., Ekau W., Landing W. M., Zappa Ch. J. Sea surface microlayer in a changing ocean – A perspective // Elem Sci Anth, 5 (31), 2017, P. 1–11. <https://doi.org/10.1525/elementa.228>
 35. Yunker M. B., Macdonald R. W., Ross P. S., Sophia C. Johannessen B. Neil D. 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.

Hydrocarbons at the Water-Atmosphere Border in the Barents and Kara Sea

I. A. Nemirovskaya^{a, #}, A. V. Khrantsova^{a, ##}

^a*Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

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

^{##}*e-mail: asya-medvedeva95_16@mail.ru*

The concentrations and composition of hydrocarbons (HCs), aliphatic (AHCs), and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Barents and Kara Seas were determined in the surface microlayer (SML, 300 µm thick), melting ice, and surface waters. Field material was collected in 80 and 83 cruises of the R/V Akademik Mstislav Keldysh in August 2020 and June 2021, respectively. In SML, HCs occur primarily in suspension. In the Barents Sea, the AHCs content in suspension was lower (31–96, 68 µg/l on average) compared with the Kara Sea (187–1051, 693 µg/L on average), where examination was carried out in the early summer season. In the Kara Sea, the AHCs concentrations in the SML were 3.6 times higher than in the dissolved form (89–270, 158 µg/L on average), while compared to the suspension of surface waters, they were almost 15 times higher. The accumulation of organic compounds also occurs in ice, but to a lesser extent than in SML. From the alkanes composition, the influence of autochthonous processes on HCs generation in melting ice is insignificant. The PAHs contents in suspension were also 4.8 times higher on average than in the dissolved form. An influence of combustion products of ship fuel on the composition of PAHs was traced by markers, which showed that in addition to phenanthrene, in all samples fluoranthene and pyrene dominated.

Keywords: surface microlayer, melting ice, Barents Sea, Kara Sea, aliphatic hydrocarbons, polyaromatic hydrocarbons, alkanes, dissolved and suspended forms