

УГЛЕВОДОРОДЫ НА ГЕОХИМИЧЕСКОМ БАРЬЕРЕ СЕВЕРНАЯ ДВИНА – БЕЛОЕ МОРЕ¹

© 2020 г. И. А. Немировская^а, *, А. И. Коченкова^а, А. В. Храмцова^а

^аИнститут океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, 117997 Россия

*e-mail: nemir44@mail.ru

Поступила в редакцию 10.07.2019 г.

После доработки 06.11.2019 г.

Принята к публикации 12.11.2019 г.

Проведено исследование алифатических и полициклических ароматических углеводородов во взвеси и донных осадках на геохимическом барьере Северная Двина–Двинский залив во время половодья и межени. Установлено, что превышение концентраций во время половодья (для алифатических углеводородов – в среднем 154 мкг/л) по сравнению с меженью (в среднем 52 мкг/л) носит кратковременный характер. “Потери” углеводородов на этом геохимическом барьере контролируются изменением солёности, стока реки, фазами луны и могут достигать 96% (август 2017 г.). В составе алканов и полициклических ароматических углеводородов в речных водах доминировали в основном нефтяные компоненты. В процессе седиментации и с увеличением солёности нефтяные углеводороды разлагаются, поэтому за пределами гравитационной части маргинального фильтра Северной Двины их влияние незначительно. Окислительно-восстановительные процессы в осадочной толще оказывают больше влияния на распределение углеводородов, чем на $C_{орг}$.

Ключевые слова: алифатические и полициклические ароматические углеводороды, взвесь, донные осадки, маргинальный фильтр, половодье, межень.

DOI: 10.31857/S0321059620030153

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованию углеводородов (УВ) в значительной степени определяется нефтяным загрязнением вод. Обладающая гидрофобными свойствами сырая нефть и нефтепродукты (особенно их тяжелые фракции) легко сорбируются взвесью и вместе с ней осаждаются на дно. Как показывают многочисленные исследования [11–13, 17, 18, 21, 25], подобные процессы характерны для узкой прибрежной зоны и мелководья с высоким содержанием взвешенного вещества и особенно глинистых минералов.

В Белом море перспективы ухудшения состояния морской экосистемы связаны с индустриализацией побережья, так как в Архангельской области активно разворачивается транспортировка нефти и газа. Мощность архангельских терминалов возросла с 2500 тыс. т в 2002 г. до 7000 тыс. т в 2015 г. Увеличение судоходства и особенно перегрузка нефти и нефтепродуктов могут вызвать рост потока антропогенных УВ в Белое море, где

уже происходили нефтяные разливы в мае 2011 и в мае 2012 гг. на Беломорской нефтебазе.

Речной сток – главный источник загрязнения Белого моря [5]. Устье Северной Двины – крупный транспортно-промышленный узел Архангельска, Северодвинска, Новодвинска, оказывающий значительную антропогенную нагрузку на ее эстуарную зону. Ниже Архангельска русло Северной Двины разветвляется на пять основных рукавов – Никольский, Мурманский, Корабельный, Маймакса и Кузнечиха, на них приходится в среднем соответственно 32.2, 18.2, 21.5, 18.4 и 5.4% суммарного стока реки в вершине дельты. Перед выходом на взморье рукава реки соединяются и образуют три широких устьевых водотока – Пудожемское, Мурманское и Корабельное (рис. 1).

ОТБОР ПРОБ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Взвесь для изучения органических соединений (ОС): липидов, УВ, $C_{орг}$, хлорофилла “а” (хл а) выделяли фильтрацией при 0.2 атм на предварительные прокаленные при 450°C стекловолоконные фильтры GF/F (0.7 мкм), а для изучения взвеси – на предварительно отмытые соляной кислотой и взвешенные ядерные фильтры (0.45 мкм). Донные осадки (ДО) отбирали дно-

¹ Результаты исследований получены в рамках государственного задания (тема № 0128-2019-0011), обобщение результатов и подготовка к публикации – при поддержке РФФ (проект 19-17-00234).

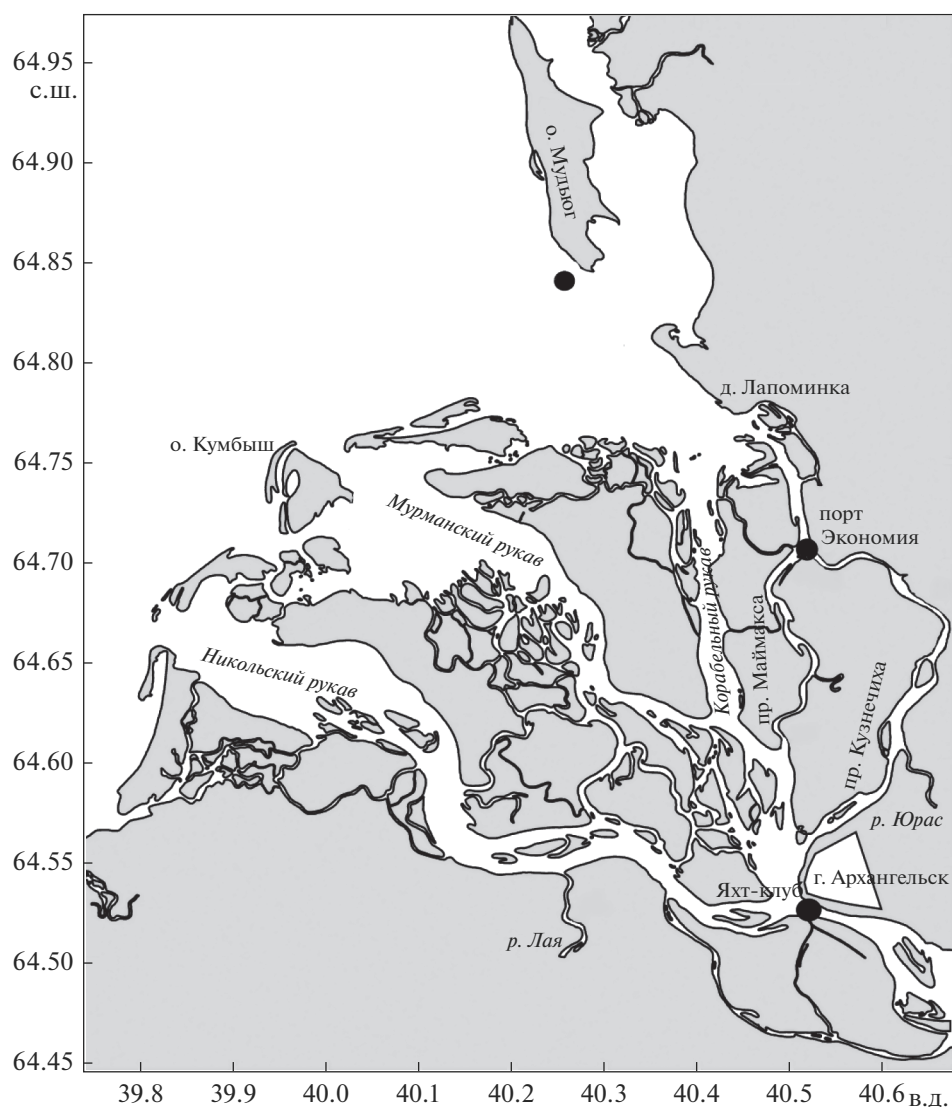


Рис. 1. Картограмма устьевой области Северной Двины. Черные кружки – основные станции.

черпателем и трубкой Немисте. Пробы замораживали при -18°C до анализа в стационарной лаборатории, где их сушили при температуре 50°C , определяя влажность осадков, и потом отсеивали фракцию 0.25 мм.

Липиды экстрагировали метиленхлоридом на ультразвуковой бане «Сапфир» при температуре 30°C . Концентрацию липидов (до колоночной хроматографии на силикагеле) и алифатических УВ (после колоночной хроматографии) определяли ИК-методом на спектрофотометре «IRAffinity-1» («Shimadzu») по полосе 2930 см^{-1} . В качестве стандарта использовали смесь (доли объема): 37.5% изооктана, 37.5% гексадекана и 25% бензола (ГСО 7248-96, разработчик: АОЗТ «Экрос»). Чувствительность метода – 4 мкг/мл экстракта [12]. Этот метод используется в качестве арбитражного при изучении нефтяных УВ [5].

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

Содержание и состав ПАУ определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографе «LC-20 Prominence» («Shimadzu») с колонкой Envirosep PP при темпе-

ратуре термостата колонки 40°C с флуоресцентным детектором RF-20A в градиентном режиме (объемная доля ацетонитрила в воде – от 50 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 [19].

$C_{орг}$ в пробах взвесей и ДО определяли методом сухого сжигания на анализаторе АН-7560 [9]. Чувствительность метода – 6 мкг углерода в пробе, точность – 3–6%. Для пересчета УВ в концентрации $C_{орг}$ использовали коэффициент 0.86.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

При смешении речных вод с морскими происходит коренная перестройка потока речного осадочного вещества, его массовое осаждение [8]. Вместе с ним оседает основное количество растворенных и взвешенных органических соединений, в том числе и УВ (рис. 2).

Поэтому область река–море названа маргинальным фильтром, который состоит из трех зон [8]. В гравитационной зоне осаждаются песчано-алевритовые фракции; в физико-химической зоне при смешении пресных и соленых вод развиваются процессы флокуляции и коагуляции; в биологической зоне с просветлением воды происходит ассимиляция и трансформация растворенных веществ минерального и органического состава – “фитопланктонный насос”.

В период половодья во взвеси поверхностных вод среднее содержание УВ (таблица 1) колебалось в интервале 66–314 мкг/л (максимум 565 мкг/л), а во время межени их содержание снижалось до 16–53 мкг/л (с максимумом 162 мкг/л). УВ в половодье содержатся преимущественно во взвешенной форме (УВ_в), которая в 8 раз (соответственно 440 и 52 мкг/л) превысила их концентрации в растворенной форме (УВ_р). Обусловлено это большим количеством самой взвеси, концентрация которой достигала 169.8 мг/л, но в среднем составила 12.2 мг/л. Локальное поступление антропогенных УВ приводит к отсутствию корреляции между содержанием взвеси и УВ_в ($r = -0.44$, $n = 17$). Наиболее высокие концентрации УВ_в (160–565 мкг/л) установлены в речных водах с соленостью (S) 0.05–0.07 епс в области гравитационного осаждения взвеси. В интервале солености 0.09–1.28 епс в области флокуляции и коагуляции содержание УВ_в резко уменьшалось (от 100 до 20 мкг/л), как и взвеси (от 26 до 7 мг/л).

На содержание УВ влияет интенсивность половодья. В частности, в черте г. Архангельска в районе причала яхт-клуба с апреля до начала мая

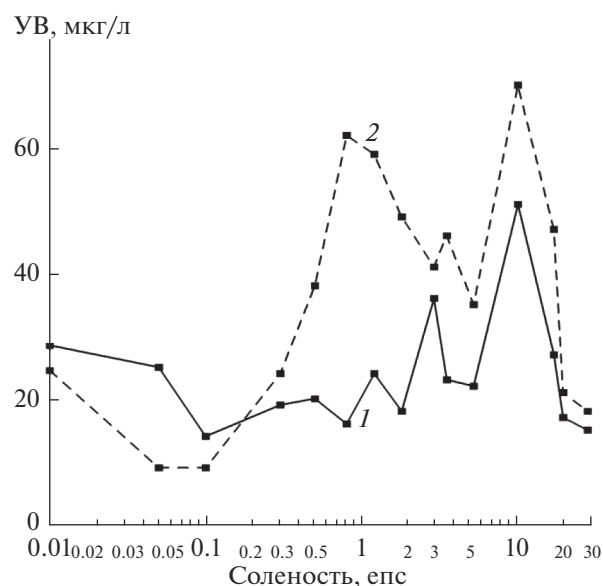


Рис. 2. Распределение УВ в зависимости от солености в маргинальном фильтре Северной Двины: 1 – во взвешенной, 2 – в растворенной формах.

2017 г. содержания УВ_в возросло в 1.5, в порту Экономия – в 2.4 раза. Во время прилива концентрации взвеси уменьшались (8 и 5 мг/л), так же как и УВ (77 и 69 мкг/л). При этом в мае 2017 г. содержание УВ в среднем было почти в 2 раза меньше, чем в 2018 г., соответственно 100 и 192 мкг/л.

Алканы в поверхностных водах во время половодья составляли всего 0.4–2.6% от содержания алифатических УВ. В их составе доминировали высокомолекулярные компоненты (рис. 3а), так как величина соотношения $L/N = \Sigma(C_{12}-C_{24})/\Sigma(C_{25}-C_{34})$ колебалась в интервале 0.35–0.68. Преобладание фитана над пристаном Pг/Pf составляет 0.20–0.55, а также малые величины СРІ (отношение нечетных гомологов к четным) – 1.08–1.45 могут указывать на нефтяное происхождение УВ.

ДО в рукавах дельты состояли преимущественно из мелко- и среднезернистого песка (>100 мкм), так как доля песчаной фракции с влажностью <50% составляла 80–99% [7]. Во время половодья песчано-алевритовая часть речной взвеси откладывается в рукавах и протоках дельты в гравитационной части маргинального фильтра, а основная часть тонкого (<10 мкм) пелитового материала поступает в Белое море. Резкое падение скорости течения, вызванное морфологическими особенностями русла, обуславливает быстрое выпадение взвеси в осадок, а с нею и УВ.

Несмотря на постоянный гранулометрический состав ДО, наблюдалась высокая дисперсность данных как по УВ, так и по $C_{орг}$ [10]. Обусловлено это, скорее всего, большим количе-

Содержание липидов и УВ в поверхностных водах на разрезе Северная Двина – Двинский залив в разные годы и сезоны исследования

Год, месяц	Количество проб	S, епс	Липиды	УВ	Потери УВ, %
			мкг/л		
Половодье					
2006, май	10р	0.05–1.28	$\frac{32-427^*}{207}$	$\frac{16-153}{66}$	90
	12в		$\frac{181-599}{373}$	$\frac{150-549}{314}$	
2016, май	10в	0.05–26.6	$\frac{162-429}{255}$	$\frac{55-137}{90}$	60
			2017, апрель–май	5в	
2018, май	5в	0.05–1.48			$\frac{279-236}{255}$
			Межень		
2016, июль	6в	1.2–25.7	$\frac{25-66}{43}$	$\frac{7-26}{16}$	73
2016, октябрь	8в	0.3–24.0	$\frac{32-135}{84}$	$\frac{11-87}{46}$	87
			2017 август	9в	
2017, август	9в	0.0–27.4			$\frac{20-148}{82}$
			2018, август	9в	0.0–24.5

* Интервал/средняя.

ством источников поступления ОС и интенсивностью паводка. Если в ДО в 2006 г. концентрации $C_{орг}$ менялись от 0.005 до 2.640% (средняя – 0.59%, $\sigma = 0.69$), а УВ – от 13.1 до 329.4 мкг/г (средняя – 105.7 мкг/г, $\sigma = 73.4$) [12], то в мае 2018 г. в районе яхт-клуба и в порту Экономика содержание $C_{орг}$ (0.042–0.350%) и УВ (6–10 мкг/г) было низким, повышаясь только к о. Мудьюг (1.267% и 109 мкг/г соответственно). Увеличение содержания УВ в составе $C_{орг}$ в ДО в этом районе может косвенно свидетельствовать о влиянии нефтяных УВ, так как в акваториях, загрязненных нефтью, доля УВ повышается [12]. Однако состав алканов, для которых нехарактерно плавное распределение гомологов со значениями $СР1 > 1$, не соответствовал нефтяному (рис. 36).

Содержание алканов в ДО в 2018 г. колебалось в интервале 1.0–8.2 мкг/г (9.3–26.2% от концентрации УВ). В их составе доля высокомолекулярных гомологов, так же как величины $СР1$, были выше по сравнению со взвесью. Значения $СР1$

менялись от 4.02 до 6.5, доминировали высокомолекулярные компоненты (отношение L/H колебалось от 0.12 до 0.24).

Концентрации ПАУ в ДО в районе яхт-клуба (383 нг/г) и о. Мудьюг (34 нг/г) различались почти на порядок. Однако, несмотря на это, их состав был близким (рис. 4). Доминировал фенантрен, который наиболее распространен в природных объектах и относится к стабильным аренам геохимического фона [12, 23, 24]. При этом в ДО в районе яхт-клуба в черте г. Архангельска и у о. Мудьюг доли фенантена в составе ПАУ совпали – 48% суммы. Доля нафталинов, маркирующих нефтяные ПАУ в ДО, в районе яхт-клуба (30%) почти в 4 раза выше, чем у о. Мудьюг (8%). Повышенная доля 2-метил нафталина может указывать на нефтяной генезис ПАУ в этих районах.

Отношение ФЛ/П, маркирующее поступление с аэрозолями продуктов сгорания различных видов топлива [14, 16], менялось незначительно: 1.1–1.7. Флуорантен как стабильный полиарен доминировал во многих водных объектах, даже в

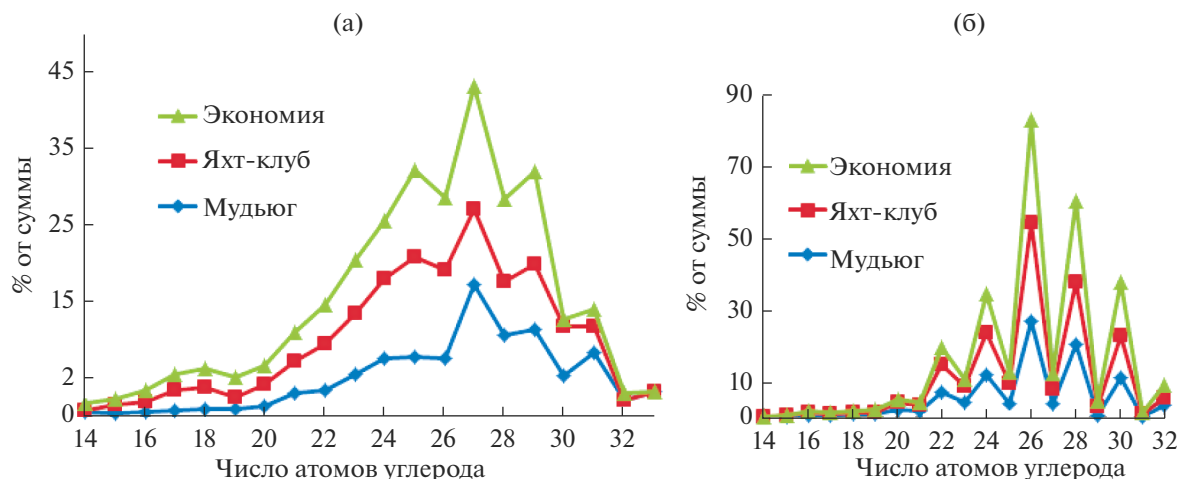


Рис. 3. Состав алканов во взвеси поверхностных вод (а) и в ДО (б) во время половодья в 2018 г.

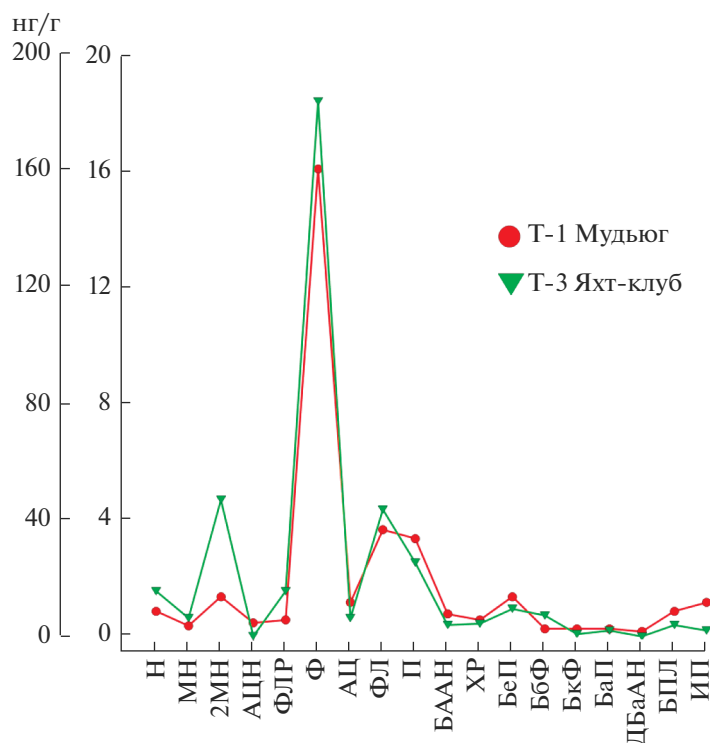


Рис. 4. Состав ПАУ ДО во время половодья в 2018 г. Н – нафталин, МН – 1-метилнафталин, 2МН – 2-метилнафталин, АЦН – аценафтен, ФЛР – флуорен, Ф – фенантрен, АЦ – антрацен, ФЛ – флуорантен, П – пирен, БААН – бенз(а)антрацен, ХР – хризен, БеП – бенз(е)пирен, БаП – бенз(а)пирен, ДБаАН – дибенз(а,h)антрацен, БПЛ – бенз(g,h,i)перилен, ИП – индено[1,2,3-с,d]пирен.

районах, удаленных от источников загрязнения [12, 14]. Вблизи источников горения доля пирена в ДО обычно выше, чем флуорантена. При выпадении антропогенных аэрозолей вблизи мест их формирования соотношение молекулярных масс ПАУ сохраняется [21] и рост концентраций флуорантена может указывать на степень трансформации ПАУ. В исследованных ДО концентрации

флуорантена и пирена различаются незначительно, что может указывать на поступление свежих продуктов сгорания топлива. В составе ПАУ в этих районах доля БаП $\leq 1\%$.

Во взвеси во время межени наиболее высокие концентрации УВ установлены в августе 2018 г. (до 289 мкг/л), а их потери на границе Северная

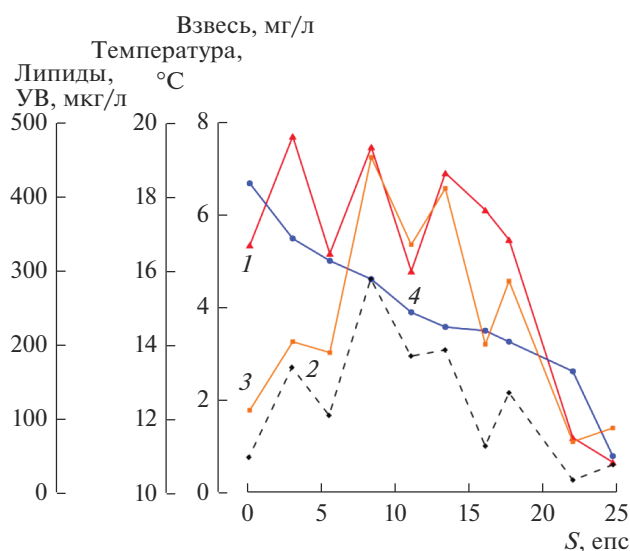


Рис. 5. Изменчивость концентраций различных соединений на границе р. Северная Двина – Двинский залив во взвеси поверхностных вод в зависимости от солёности во время межени (2018 г.): 1 – липиды, 2 – УВ, 3 – взвесь, 4 – температура воды.

Двина – Двинский залив в 2017 г. составили 96% (таблица). В августе, несмотря на уменьшение стока Северной Двины, в Двинском заливе преобладает трансформированная речная вода, которая занимает $\sim 142 \text{ км}^3$, и практически отсутствует морская. В этот период на долю баренцевоморской водной массы приходится $\sim 1 \text{ км}^3$ и придонная вода формируется в результате смешения и трансформации распресненных (беломорских) и соленых (баренцевоморских) вод – 121 км^3 [3].

В водах Северной Двины доля $УВ_p$ достигала 52–54% суммы растворенной и взвешенной фракции и отношение $УВ_v/УВ_p$ имело минимальное значение: всего 0.4. В остальных пробах на разрезе Северная Двина – Белое море доминировали $УВ_v$ (рис. 2), при этом $УВ_v/УВ_p > 1$. Содержание $УВ_v$ уменьшалось наиболее резко в гравитационной области – до $S = 1.4$ епс. Рост концентраций при $S = 11.8$ епс, возможно, вызван развитием фитопланктона в биологической части фильтра. Отсутствие корреляции в распределении углеводородных компонентов в поверхностных и придонных водах указывает на ограниченное смешивание речных вод с морскими.

В 2018 г. наиболее высокие концентрации УВ во время межени установлены в физико-химической зоне маргинального фильтра, где при $S = 8.2$ епс количество УВ составило 289 мкг/л и оказалось выше, чем в речных водах – 126 мкг/л (рис. 5).

Некоторый рост концентраций УВ (с 77 до 80 мкг/л) наблюдался в биологической зоне мар-

гинального фильтра в интервале $S = 21.8–24.5$ епс. Если в устье реки доля УВ в составе липидов колебалась от 64 до 89%, то в открытых водах Белого моря их концентрация составила всего 14–40%. Увеличение содержания УВ в составе липидов может косвенно свидетельствовать о загрязнении вод Северной Двины нефтепродуктами.

В 2016 г. содержание УВ на этом разрезе с июля (22.5–6.7 мкг/л) к октябрю (87.2–11.2 мкг/л) в среднем возросло более чем в 2 раза (таблица). Обусловлено это скорее всего межсезонным изменением стока реки и состоянием фитопланктона. Во время прилива увеличивается разница концентраций $УВ_v$ в речных и морских водах. Их “потери” на границе река–море достигали 96% в августе 2017 г. (таблица), а их содержание контролировалось изменением взвеси.

Признаки нефтяных алканов в составе $УВ_v$ во время межени обнаружены только в речных водах Северной Двины в области гравитационного осаждения взвеси. Здесь состав алканов соответствовал трансформированным нефтяным УВ [12]. Величина СРІ менялось в интервале 0.97–1.02; отношение пристан/фитан < 1 , доминировали легкие гомологи. Максимум неразрешенного в газовой хроматографии нафтено-ароматического “горба” приурочен к высокомолекулярной области. Однако уже в кустовой части Двинского залива (район о. Мюдыог) в составе алканов преобладали высокомолекулярные УВ, что указывает на их природный биогенный генезис. Взвесь Белого моря в летне-осенний период по отношению С/Н и молекулярному составу УВ имела преимущественно терригенный генезис, так как содержание $C_{орг}$ во взвеси достигало 60–70% [2]. На долю планктоногенного и микробияльного ОВ приходилось в среднем соответственно по 15–20%.

Содержание ПАУ_v при прохождении маргинального фильтра Северной Двины также уменьшалось с увеличением солёности (рис. 6). При этом, согласно маркерам, изменялся состав ПАУ – увеличивалось количество природных соединений (фенантрена) и уменьшалась доля пирогенных (пирена) и нефтяных (нафталина) полиаренов. Отношение нафталин/фенантрен, которое при величинах > 1 маркирует невыветренные нефтепродукты [23], имеет более высокие величины в гравитационной (2.87) и в сорбционной физико-химической (3.06) частях маргинального фильтра, а минимальное – в водах Двинского залива (0.70).

В ДО во время межени концентрация УВ в среднем составила лишь 14.5 мкг/л. Влияние нефтяных УВ в большей степени (как и в воде) проявляется в осадках в гравитационной зоне маргинального фильтра Северной Двины, где нечетные гомологи $C_{25}–C_{31}$ составляли только 15% суммы алканов. В Двинском заливе и в открытых райо-

нах моря распределение алканов указывало на преимущественно биогенный аллохтонный генезис УВ [11].

По содержанию ПАУ в поверхностном слое ДО можно отнести к слабо загрязненным, так как сумма 3–6-кольчатых полиаренов в основном <100 нг/г [16, 23]. Средние концентрации в илистых ДО – 97.4, в песчаных – 30 нг/г. В составе ПАУ поверхностного слоя доля среднего содержания индивидуальных полиаренов уменьшалась в последовательности, % от суммы: П (22.9) > ФЛ (20.3) > Ф (16.1) > ПЛ (13.0) > ХР (9.6) > БКФЛ (8.9) > Н (4.6) > БП (2.2) = АН (2.2%).

ДО центральной части Двинского залива загрязнены в меньшей степени, так как отношение (П + БП)/(Ф + ХР) менялось в интервале 0.01–0.59, а отношение ФЛ/(ФЛ + П) ~ 1. Количество пирогенных соединений наряду с терригенными в ДО довольно высокое, о чем свидетельствует изменчивость отношения П/ПЛ (0.09–3.01). Периллен в значительных количествах обнаружен в ДО, обогащенных терригенным растительным материалом. При диагенетическом происхождении доля ПЛ > 10% [23], в исследованных ДО доля перилена в среднем составила 13%.

Влияние нефтяных ПАУ за пределами гравитационной части маргинального фильтра Северной Двины незначительно, так как во всех ДО отношение нафталин/фенантен < 1. Низкие концентрации нафталина могут быть обусловлены также его разложением при повышенной температуре летом [22, 23]. Скорость фотохимического превращения полиаренов сравнима со скоростью микробиологического окисления неароматических УВ нефти [4].

ДО, отобранные трубкой Неймисте, в центральной части Двинского залива были представлены окисленными илами от рыжевато-коричневого цвета в поверхностных слоях до светло-серого и серого цвета с черными примазками гидротроилита на горизонте 20–25 см. Содержание УВ менялось от 17 до 66 мкг/г, ПАУ – от 0 до 5.7 нг/г, $C_{орг}$ – от 1.04 до 3.125%. Наибольшая изменчивость концентраций происходила в верхнем (0–5 см) слое. Здесь резко менялся редокс-потенциал, так как ДО из восстановленного становился окисленным. В меньшей степени в осадочной толще менялось содержание $C_{орг}$ (рис. 7). Следовательно, в анаэробных условиях также интенсивно происходит трансформация УВ. Очевидно, разные группы нативных анаэробных микроорганизмов (сульфатредуцирующих, нефтекисляющих, броидильных и денитрификаторов) участвуют в их преобразовании и в восстановительных условиях [15]. Максимум концентраций УВ приурочен к слою 4.5–5 см (66 мкг/г), где УВ образуются за счет распада ОС, так как содержание $C_{орг}$ здесь снижалось. Обеднение УВ по-

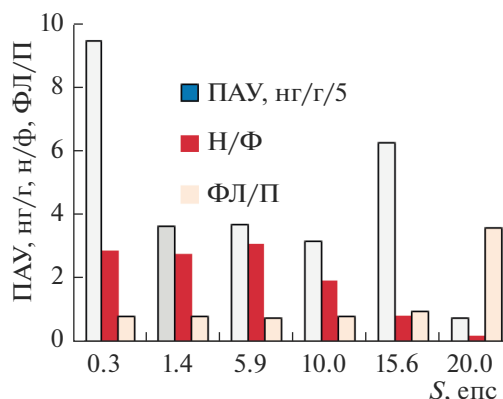


Рис. 6. Изменение концентраций ПАУ и маркеров в их составе на границе р. Северная Двина – Двинский залив в зависимости от солёности. Н – нафталин, Ф – фенантрен, ФЛ – флуорантен, П – пирен.

верхностного слоя ДО по сравнению с нижележащими горизонтами может происходить также за счет их переотложения при высоких скоростях седиментации. Это явление связано с изменением скоростей гидролитических и окислительно-восстановительных процессов в осадочной толще. Здесь ОВ подвергается аэробно-анаэробному окислению, так как в подповерхностном слое, ограниченном диффузионным проникновением кислорода из наддонной воды, одновременно происходит аэробное и анаэробное окисление ОВ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На геохимическом барьере р. Северная Двина – Двинский залив наблюдалось резкое уменьшение концентраций УВ с увеличением солёности. Это явление характерно не только для устьевой области Северной Двины, но и для устьевых районов в разных климатических зонах [12]. Геохимический барьер становится фильтром, который предотвращает попадание в открытые морские воды терригенных частиц взвеси и связанных с ними загрязнений. В частности, при удалении на 40 км от устья Северной Двины количество терригенных частиц снижалось от 77–71 до 32–26% (соответственно, биогенная часть возросла до 74%) [7]. Если в пелагиале морей содержание УВ обычно ≤20 мкг/л, то в водах, находящихся под влиянием рек, содержание УВ значительно выше. Изменчивость концентраций также может быть вызвана влиянием приливно-отливных движений воды, абразией берега, русла и островов. При этом большое значение имеет сезон отбора проб; в половодье в реки поступает большое количество загрязнений, накопленных за зиму. Следовательно, весной концентрация УВ во взвеси резко увеличивалась по сравнению с меженью. Однако это

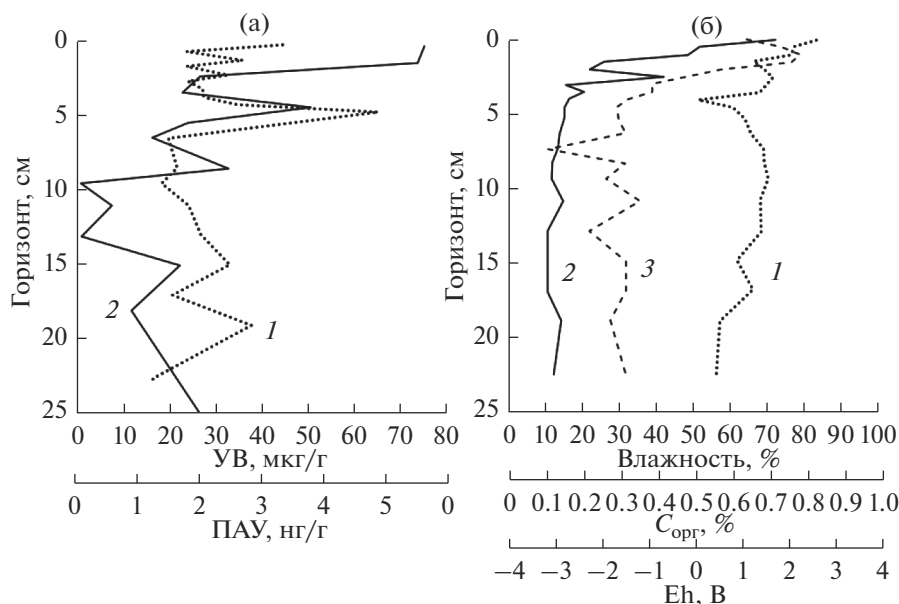


Рис. 7. Распределение в толще ДО: а – УВ (1), ПАУ (2); б – влажности (1), $C_{\text{орг}}$ (2), Eh (3) на станции в Двинском заливе.

увеличение имеет кратковременный характер, так как уже к августу их содержание снижалось.

Северная Двина протекает по территории, где распространены почвы, богатые гумусом, и в воде содержится много растворенных органических соединений [6, 18]. Сравнение средних концентраций $C_{\text{орг}}$ в растворенной форме (РОУ) и во взвеси (ВОУ) у п. Экономия и яхт-клуба в разные сезоны показало (рис. 8), что зимой увеличивалась концентрация РОУ (24 мг/л) из-за преобладающего питания Северной Двины болотными

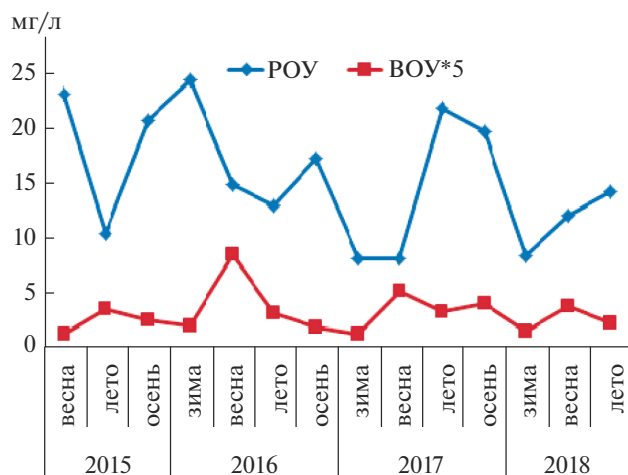


Рис. 8. Изменчивость концентраций РОУ и ВОУ в разные сезоны с 2015 по 2018 г. в устье Северной Двины (средняя для двух станций – яхт-клуб и Экономия).

водами [6]. При этом концентрация ВОУ достигла своей минимальной величины в годовом цикле – 0.25 мг/л. Во время половодья значительно увеличивалась концентрация ВОУ (1.7 мг/л), а содержание РОУ уменьшалось до минимальных годовых значений – 7.0 мг/л. Аналогично $C_{\text{орг}}$ ведут себя и УВ. Во время половодья доминировала их ВОУ, но во время межени в речных водах – РОУ. Коэффициенты корреляции (r) между взвесью и УВ изменялись в разные сезоны от 0.67 до 0.88.

Среди изучаемых ОС значительные изменения происходили также в сепарационных взвесах [11]. Их концентрации резко уменьшались при переходе от устья Северной Двины (3.96 мкг/г) в Двинский залив (1.81 мкг/г). При этом в районе Архангельска в составе ПАУ возрастала доля пирогенных соединений относительно полиаренов геохимического фона: $(\text{пирен} + \text{бенз(а)пирен}) / (\text{фенантрен} + \text{хризен}) > 1$. Примечательно, что при приближении к индустриальным центрам побережий Баренцева, Северного и Балтийского морей также происходило увеличение концентраций не только полиаренов (до 14.81 мкг/г взвеси), но и в их составе высокомолекулярных наиболее токсичных ПАУ (бенз(б)флуорантена, бенз(а)пирена, и индопирена) относительно низкомолекулярных.

Мониторинг наиболее стойких органических загрязняющих веществ в Белом море – ПАУ, диоксинов, хлорированных пестицидов, бифенилов и фуранов – проведен в Кандалакшском, Двинском и Онежском заливах [19]. В качестве объек-

тов (кроме ДО) были выбраны голубая мидия (*Mytilus edulis*) и печень и ткани трески (*Gadus morhua marisalbi*). Несмотря на то, что ПАУ относятся к наиболее распространенным поллютантам, их содержание, согласно классификации, соответствовало умеренному загрязнению.

В процессе седиментации изменялся состав УВ. Во взвеси доля автохтонных гомологов выше, чем в ДО. Терригенный характер алканов был также установлен в ДО разреза р. Маккензи — море Бофорта и в ДО моря Лаптевых и Чукотского моря [26]. В отдельных случаях состав алканов ДО становился бимодальным, т.е. имел смешанный генезис: с максимумами в низкомолекулярной и высокомолекулярной областях из-за активных процессов на границе вода—дно [17].

Трансформация антропогенных УВ, так же как автохтонных, транспортируемых реками, несмотря на низкую температуру в морской среде, происходит довольно быстро. Микропланктон в высоких широтах активно усваивает и перерабатывает ОВ из-за низкой энергии активации основных реакций метаболизма (3–6 ккал/М), сопоставимых с интенсивностью обмена в теплых водах [1]. Поэтому в ДО преобладали, как правило, более устойчивые аллохтонные (терригенные) алканы, связанные с наземной растительностью [2, 12, 26]. Доминировали нечетные гомологи $C_{25}-C_{31}$, а $C_{17}/C_{25} \leq 0.06$. В составе ПАУ нафталиновые соединения быстро разлагаются, только фенантрен транзитом проходит зону смешения речных вод с морскими.

Для всего массива данных в ДО во время полуводья гранулометрический фактор при распределении ОС оказывает основное влияние на их концентрации [12], так как в целом коэффициенты корреляции между их распределением и влажностью ДО менялись от 0.78 до 0.84. Однако в рукавах Северной Двины, где поток загрязнений увеличивался, эти зависимости отсутствовали. В частности, в протоке Кузничихе $r(\text{Вл.} - \text{УВ}) = 0.28$, $r(C_{\text{орг}} - \text{УВ}) = 0.19$. В районе слива вод целлюлозного комбината при увеличении содержания $C_{\text{орг}}$ происходило уменьшение концентраций УВ. Сюда, очевидно, кроме УВ поступают и другие ОС. Сходная картина наблюдалась и в районе Чижовского рейда. Установлено, что количество экстрагируемого органически связанного хлора в устьевой области Северной Двины может достигать 70 мкг/г, что приурочено к осадкам с максимальным содержанием $C_{\text{орг}}$.

Влияние нефтяных ПАУ за пределами гравитационной части маргинального фильтра Северной Двины незначительно, так как во всех ДО отношение нафталин/фенантен < 1 . Поэтому и после разлива нефти (район о. Баффин, Арктика) оказалось, что в составе алканов прибрежных осадков доминировали биогенные гомологи, так

как отношение пристан/фитан ($i-C_{19}/i-C_{20}$) менялось от 5 до 15, а величина CPI — от 3 до 11 [26].

В ДО в слое 0–25 см Двинского залива наблюдалась значительная вариабельность концентраций УВ, что обусловлено изменением скоростей гидролитических и окислительно-восстановительных процессов [1, 15]. В малообразованных осадках при контакте с кислородом наддонной воды процессы аэробного окисления наиболее интенсивны [26]. Поэтому в подповерхностных слоях ДО наряду с пограничным слоем вода—дно также проходят процессы трансформации УВ, в общем случае ведущие к снижению их концентраций, а в составе алканов — низкомолекулярных гомологов. Это вызвано пассивным накоплением наиболее полимеризованного и нерастворимого ОВ. В области восстановительного диагенеза в современных ДО может расходоваться до 90% исходного количества УВ [12].

Проведенные ранее исследования ПАУ в ДО Белого моря показали [19], что их повышенные концентрации в поверхностном слое во время летней межени тяготели к кутовой части Кандакшского (2087 нг/г) и Двинского (230 нг/г) заливов. Содержание бенз(а)пирена, согласно классификации, соответствовало II классу как незначительное (< 420 нг/г), в то время как концентрации бензфлуорантена, индопирена и бензперилена в отдельных случаях соответствовали IV классу — опасному загрязнению (700–4800 нг/г). В общей картине содержания ПАУ в ДО свидетельствовали в основном об умеренном загрязнении.

ВЫВОДЫ

На геохимическом барьере р. Северная Двина — Двинский залив с увеличением солёности воды наблюдалось резкое уменьшение концентраций УВ, особенно во взвеси во время полуводья. Потери концентраций превышали в отдельных случаях 90% объема выноса УВ рекой. Однако уже к августу их содержание снижалось. Это явление характерно не только для устьевой области Северной Двины, но и для устьевых районов в разных климатических зонах [12].

Содержание УВ зависит от концентрации взвеси, и коэффициенты корреляции (r) между взвесью и УВ менялись в разные сезоны от 0.67 до 0.88. Концентрации УВ также могут меняться под влиянием приливно-отливных движений воды, абразии берега, русла и островов. Трансформация антропогенных УВ, как и автохтонных, транспортируемых реками, несмотря на низкую температуру в морской среде, происходит быстро. В процессе седиментации также менялся состав УВ. Поэтому во взвеси доля автохтонных гомологов выше, чем в ДО.

В толще ДО в анаэробных условиях УВ трансформируются легче, чем $C_{орг}$. Максимум концентраций УВ приурочен к слою 4.5–5 см (66 мкг/г), где они образуются за счет распада неуглеводородных ОС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Агатова А.И.* Органическое вещество в морях России. М.: ВНИРО, 2017. 257 с.
2. *Беляев Н.А.* Органическое вещество и углеводородные маркеры Белого моря // Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М.: ИО РАН, 2015. 26 с.
3. *Елисов В.В.* Оценка объемов водных масс Белого моря // Метеорология и гидрология. 1999. № 9. С. 78–85.
4. *Израэль Ю.А., Цыбань А.В.* Антропогенная экология океана. М.: Флинта, Наука, 2009. 532 с.
5. Качество морских вод по гидрохимическим показателям. Ежегодник 2015 / Под ред. А.Н. Коршенко. М.: Наука, 2016. 184 с.
6. *Коченкова А.И., Новигатский А.Н., Гордеев В.В. и др.* Особенности сезонного распределения взвеси и органического углерода по данным обсерватории “Маргинальный фильтр реки Северная Двина” // Океанол. исследования. 2018. Т. 46 № 2. С. 96–111.
7. *Кравчишина М.Д.* Взвешенное вещество Белого моря и его гранулометрический состав М.: Науч. мир, 2009. 264 с.
8. *Лисицын А.П.* Современные представления об осадкообразовании в океанах и морях // Мировой океан. Т. 2. М.: Науч. мир, 2014. С. 331–571.
9. *Люцарев С.В.* Определение органического углерода в морских донных отложениях методом сухого сжигания // Океанология. 1986. Т. 26. Вып. 4. С. 704–708.
10. *Немировская И.А.* Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М.: Науч. мир, 2013. 432 с.
11. *Немировская И.А.* Углеводороды в воде, взвесьях, сестоне и донных осадках Белого моря в конце летнего периода // Вод. ресурсы. 2009. Т. 36. № 1. С. 68–79.
12. *Немировская И.А.* Углеводороды донных осадков эстуария Северной Двины // Вод. ресурсы. 2007. Т. 34. № 5. С. 699–706.
13. *Патин С.А.* Нефть и экология континентального шельфа М.: ВНИРО, 2017. Т. 1. 327 с.
14. *Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А.* Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 224 с.
15. *Саввичев А.С., Русанов И.И., Юсупов С.К., Пименов Н.В., Леин А.Ю.* Микробные процессы трансформации органического вещества в Белом море // Океанология. 2005. Т. 45. № 5. С. 689–702.
16. AMAP. Chapter 4. Sources, Inputs and Concentrations of Petroleum Hydrocarbons, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and other Contaminants. Related to Oil and Gas Activities in the Arctic. Oslo: AMAP, 2007. 87 p.
17. *Caselles C.M., Yunker M.B., Ross S.* Identification of Spilled Oil from the MV Marathassa (Vancouver), Canada 2015) Using Alkyl PAH Isomer Ratios // Arch. Environ. Contam. Toxicol. 2017. V. 73. P. 118–130.
18. *Johnston S.E., Shorina N., Bulygina E., Vorobjeva T., Chupakova A., Klimov S. I., Kellerman A.M., Guillemette F., Shiklomanov A., Podgorski D., Spencer R.G.M.* Flux and seasonality of dissolved organic matter from the Northern Dvina (Severnaya Dvina) River, Russia // J. Geoph. Res.: Biogeos. 2018. V. 123. Is. 3. P. 1041–1056.
19. 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.
20. NAS (National Academy of Sciences). Oil in the Sea II: Inputs, Fates, and Effects. National Research Council. Washington, D.C.: The National Academies Press, 2003. 265 p.
21. *Page D.S., Boehm P.D., Douglas G.S. et al.* Pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment human activity: a case study in Prince William Sound // Mar. Pol. Bul. 1999. V. 38. № 4. P. 247–260.
22. *Savinov V.M., Savinova T.M., Carrol J., Matishova G.G., Dahle S., Naes K.* Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in sediments of the White Sea, Russia // Mar. Pol. Bul. 2000. V. 40. № 10. P. 807–818.
23. *Tolosa I., Mora S., Sheikholeslami M.R et al.* Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments // Mar. Pol. Bul. 2004. V. 48. P. 44–60.
24. *Venkatesan M.I., Naidu A.S., Blanchard A.L., Misra D., Kelley J.J.* Historical changes in trace metals and hydrocarbons in nearshore sediments, Alaskan Beaufort Sea, prior and subsequent to petroleum-related industrial development: Part II. Hydrocarbons // Mar. Pol. Bul. 2013. V. 77. P. 147–164.
25. *Wakeham S.G.* Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea // Mar. Chem. 1996. V. 53. № 2. P. 187–205.
26. *Wang Z., Fingas M.F.* Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques // Mar. Pol. Bul. 2003. V. 47. № 3. P. 423–452.