

ВЛИЯНИЕ АВАРИЙНОГО РАЗЛИВА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА В НОРИЛЬСКЕ НА СОДЕРЖАНИЕ И СОСТАВ УГЛЕВОДОРОДОВ В ДОННЫХ ОСАДКАХ¹

© 2022 г. И. А. Немировская^а, *, Ю. С. Глянцева^б, **

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

^бИнститут проблем нефти и газа СО РАН, Якутск, 677980 Россия

*e-mail: nemir44@mail.ru

**e-mail: glyaz1408@mail.ru

Поступила в редакцию 17.01.2022 г.

После доработки 28.03.2022 г.

Принята к публикации 29.03.2022 г.

Изучение донных осадков Норило-Пясинской водной системы (29 июля–13 августа 2020 г.) показало, что загрязнение от аварийного разлива на ТЭЦ-3 ПАО “ГМК “Норильский никель” 29 мая 2020 г. распространилось по речному стоку на 31 км и не попало в оз. Пясино и тем более в Карское море. Среднее содержание алифатических углеводородов в осадках уменьшалось в последовательности; мкг/г: устье р. Амбарная (1914, $\sigma = 3428$) > руч. Безымянный – р. Далдыкан – р. Амбарная (1000, $\sigma = 1351$) > р. Пясино (27, $\sigma = 17$) > оз. Пясино (15, $\sigma = 6$). Состав алифатических углеводородов в донных осадках не соответствовал углеводородному составу дизельного топлива даже в наиболее загрязненных районах из-за трансформации алканов. Содержание полициклических ароматических углеводородов также резко уменьшалось по мере удаления от источника загрязнения (от 3865 до 56 нг/г). При этом на долю нафталинов (индикаторов нефтяного происхождения углеводородов) приходилось 46–53% от суммы. Нафталины доминировали в осадках не только рек Амбарной и Далдыкан, но и р. Норилки и устья р. Пясины, что может быть обусловлено другими источниками загрязнения почв (эрозия береговых отложений, бочки из-под горюче-смазочных материалов, водный транспорт и др.).

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

DOI: 10.31857/S0321059622060104

ВВЕДЕНИЕ

Природная среда в Арктике наиболее уязвима к нефтяным разливам, так как вследствие экстремальных условий (низкой температуры, ледяного покрова и полярной ночи) снижается самоочищающая способность водоемов. Кроме того, растениям и животным требуется больше времени для восстановления после нанесенного им урона [6, 22, 24, 25, 27–30]. Разливы нефтепродуктов в Арктике происходят довольно часто, как при добыче нефти, так и при ее транспортировке [4, 20,

32]. Однако наиболее негативные последствия вызвали три крупные аварии.

24 марта 1989 г. в море Бофорта врезался в риф танкер “Эксон Валдез”. В море вылилось ~30 тыс. м³ сырой нефти, и загрязненными оказались >1600 км береговых линий на Аляске, погибли тысячи животных [12]. Даже в 1992 г. сырую нефть на побережье можно было обнаружить всего в нескольких сантиметрах под землей [34].

В августе 1994 г. произошла “Усинская катастрофа” – серия прорывов на нефтепроводе Хаярьяга–Усинск, вызванных его изношенностью [21]. К концу 1990-х гг. общая площадь разлитой нефти составила 745.6 га, в почву попало ~200 тыс. т нефти [9]. Последствия нефтяного разлива повлияли не только на район, где произошла авария, но и на реки Усу и Печору, а также побережье стран Скандинавского п-ова [13]. Только через

¹ Результаты работы получены в рамках государственного задания (№122011200369-1) с использованием научного оборудования ЦКП ФИЦ ЯНЦ СО РАН в рамках гранта №13.ЦКП.21.0016, при финансовой поддержке АО “Норильско-Таймырская энергетическая компания” (договор 223-ЕП-2020/08 с СО РАН); проведение анализов – за счет госзадания Минобрнауки России (тема FMWE-2021-0006), подготовка к публикации – при поддержке РНФ (проект 19-17-00234-П).

10 лет (в 2004 г.) с района аварии был снят статус “зоны экологического бедствия”.

29 мая 2020 г. на ТЭЦ-3 в г. Норильске из-за внезапного проседания опор резервуара произошел разлив дизельного топлива (ДТ). В резервуаре на момент аварии находилось ~21 тыс. м³ ДТ. Считается [17], что наружу вылилось ~20 тыс. м³ (17 тыс. т) ДТ. При этом 6000 т ДТ попало в грунт, остальная масса – в систему водотоков: руч. Безымянный (Надеждинский) и в реки Далдыкан и Амбарную – притоки, питающие оз. Пясино (рис. 1).

Само озеро имеет единственный сток, осуществляемый р. Пясиной протяженностью 818 км, впадающей в Карское море. При этом водный сток Норило-Пясинской водной системы (НПВС) составляет ~20% от суммарного стока р. Пясины в Карское море [5]. Согласно спутниковым данным [17], 30 мая пятно ДТ за сутки передвинулось на 26.5 км вниз по течению р. Амбарной и вплотную приблизилось к ее устью, которое разбивается на большое число рукавов перед впадением в оз. Пясино. 31 мая основная видимая часть загрязнения переместилась выше по течению реки. Ветровой нагон не позволил основной части продолжить движение в озеро. 1 июня пятно снова начало спускаться вниз по течению, однако оно уже было остановлено боновыми загрязнениями.

Для изучения влияния разлива на экологическую обстановку НПВС Сибирским отделением РАН по приглашению ПАО “Нордникель” была организована комплексная Большая Норильская экспедиция в период с 29 июля по 13 августа 2020 г. (после окончания работ по ликвидации разлива). Цель исследований заключалась в установлении ареала распространения углеводородного загрязнения в донных осадках (ДО) от места аварийного разлива ДТ по направлению водотоков до устья р. Пясины (Карское море). Маршрут экспедиции включал в себя пять ключевых участков (рис. 1): руч. Безымянный (от места аварии до устья) – р. Далдыкан (от впадения руч. Безымянного) – р. Амбарная; устье р. Амбарной (до впадения в оз. Пясино); – оз. Пясино; – р. Пясино (от истока, в районе слияния с реками Дудыптой и Тарей); – дельта р. Пясины при впадении в Карское море.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Поверхностный слой ДО (0–5 см) отбирали с помощью штангового дночерпателя по пути возможного распространения ДТ, а также на незагрязненных участках для определения фоновых концентраций.

Из высушенных при комнатной температуре проб ДО ситованием выделяли фракцию 0.5 мм. Содержание экстрагируемого ОВ в ДО определяли по выходу хлороформных битумоидов (ХБ), извлекаемых экстракцией хлороформом [3, 29]. Комплекс аналитических исследований включал в себя следующее: изучение структурно-группового состава ХБ и их фракций методом ИК-Фурье-спектроскопии на спектрометре “Protege 460” фирмы “Nicolet” (США) в диапазоне волновых чисел 500–4000 см⁻¹, аттестованном в соответствии со стандартами ISO 9000 и 9002 Госстандартом России. Расшифровка спектров проведена по атласам ИК-спектров и таблицам волновых чисел [1, 2]. Групповой состав ХБ определяли по аттестованной методике с помощью жидкостно-адсорбционной колоночной хроматографии после осаждения асфальтенов 40-кратным количеством петролейного эфира. Мальтеновую часть разделяли на алифатические углеводороды (УВ), бензолные и спиртобензолные смолы, выполняли сочетанием элюэнтного (для УВ) и вытеснительного (для смолистой части) методов на стеклянных колонках, заполненных силикагелем [18].

Для анализа насыщенных УВ использовали хромато-масс-спектрометр “Agilent 6890” (США), имеющий интерфейс с высокоэффективным масс-селективным детектором “Agilent 5973N”, кварцевой капиллярной колонкой 30 м × 0.25 мм, импрегнированной фазой HP-5MS; газ-носитель – гелий, скорость потока – 1 мл/мин. Температуру программировали от 100 до 300°C со скоростью 6°C/мин, температура испарителя – 320°C, ионизирующее напряжение источника – 70 eV. Идентификацию соединений осуществляли по временам удерживания путем сравнения полученных масс-фрагментограмм с уже имеющимися спектрами в библиотеке системы [15].

Органический углерод C_{орг} в ДО определяли методом сухого сжигания на анализаторе “АН-7560” (РФ). Для пересчета концентраций УВ в ДО в концентрации C_{орг} использовали коэффициент 0.86 [10].

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 (“Su-

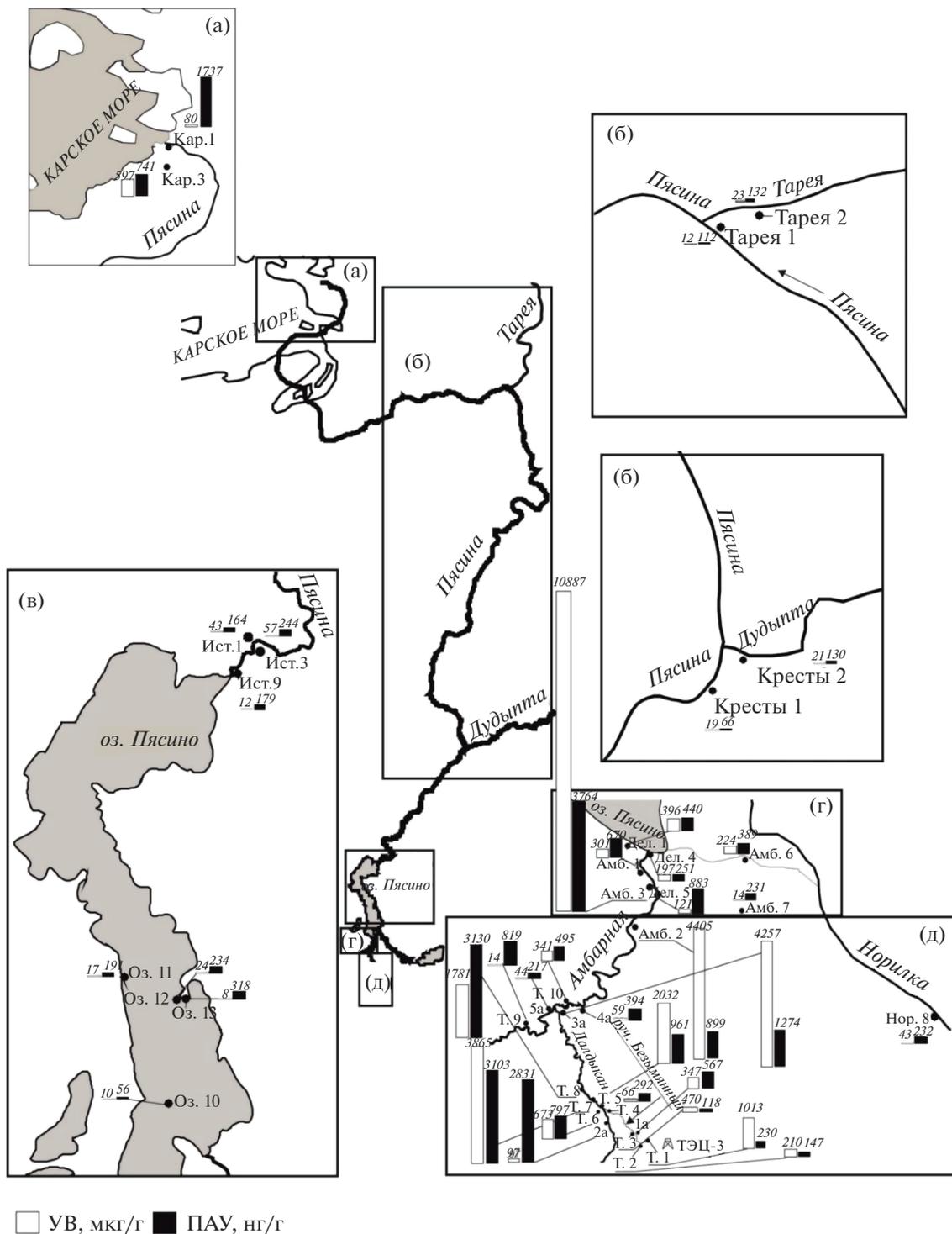


Рис. 1. Картограмма территории отбора проб в НПВС и распределение концентраций алифатических УВ и ПАУ в ДО: а – устье р. Пясины, б – р. Пясины, в – оз. Пясино, г – устье р. Амбарной, д – руч. Безымянный – р. Далдыкан – р. Амбарная.

pelco”) и их смесей. В результате были определены индивидуальные полиарены, рекомендованные ЕРА (Environmental Pollution Agency) [31]:

нафталин (Наф), 1-метилнафталин (1-МеНаф), 2-метилнафталин (2-МеНаф), аценафтен (АЦНФ), флуорен (ФЛР), фенантрен (ФЕН), антрацен

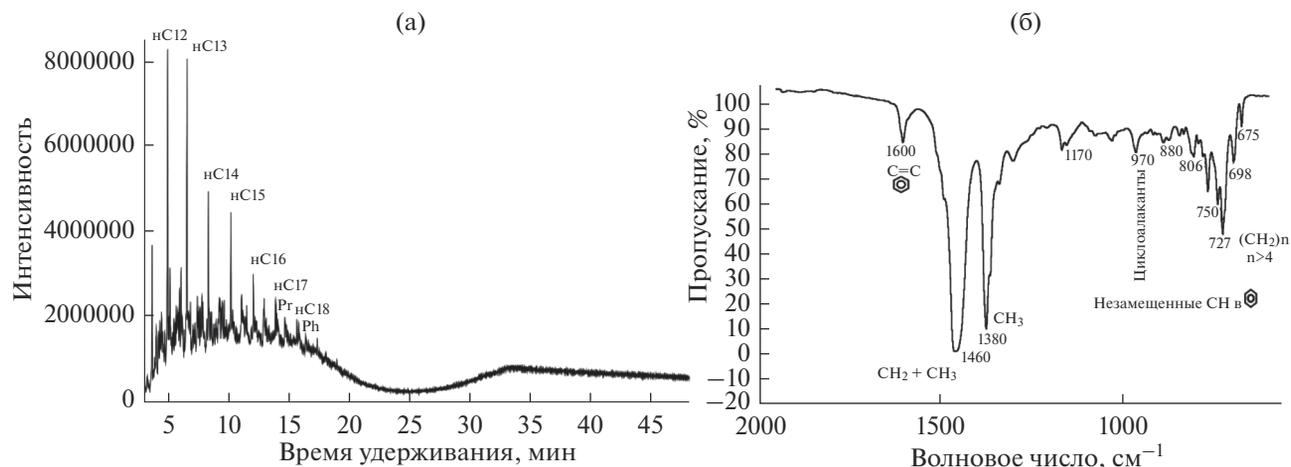


Рис. 2. Результаты анализа ДТ: а – масс-хроматограмма масляной фракции по общему ионному току, б – ИК-спектр ДТ.

(АНТР), флуорантен (ФЛТ), пирен (ПР), бенз(а)антрацен (БаА), хризен (Хр), бенз(е)пирен (БеП), бенз(а)пирен (БаП), дибенз(а, h)антрацен (ДБА), бенз(g, h, i)перилен (БПЛ), индено(1, 2, 3-с, d)пирен (ИНП), бенз(б)флуорантен (БбФ), бенз(к)флуорантен (БкФ).

Для идентификации источников ПАУ использовали корреляционный анализ, а также факторный анализ (метод главных компонент в сочетании с процедурами вращения методами варимакс и варимакс с нормализацией), который обычно используется для выявления оптимальных (наиболее информативных) признаков в многомерном пространстве [32, 36, 39].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Согласно ГОСТу, ДТ представляет собой набор преимущественно насыщенных УВ, на >70% состоящих из алканов, ~50% приходится на n-алканы C_{10} – C_{26} .

По данным авторов статьи, в групповом составе ДТ содержание алифатических УВ составляет 99.05, смол – 0.34 и асфальтенов – 0.08% (рис. 2). В углеводородном составе масляной фракции ДТ основная доля приходится на алканы нормального строения (51.91%), представленные гомологическим рядом n- C_{11} – C_{29} (рис. 2а). Среди них 21.09% приходится на n- C_{11} – C_{16} ; 18.13% – на n- C_{17} – C_{20} . Низкомолекулярные гомологи C_{11} – C_{20} в 4 раза преобладали над высокомолекулярными C_{21} – C_{29} . Максимум в распределении n-алканов приурочен к C_{12} , C_{13} , доля изопреноидов составляла 8.08%. Конфигурация ИК-спектра ДТ опре-

делялась набором полос поглощения (п.п.) ароматических УВ и алифатических структур (720–730, 970, 1380, 1460 cm^{-1}) и отсутствием п.п. кислородсодержащих групп и связей (рис. 2б).

Анализ ДО показал большой диапазон изменения концентраций всех изучаемых соединений: $C_{орг}$ (0.04–6.81%), ХБ (20–11 556 мкг/г), УВ (метановых, нафтеновых и ароматических) в составе ХБ (8–10887 мкг/г), ПАУ (56–3865 нг/г) (табл. 1).

Концентрирование ДТ возле бон при малых глубинах реки способствовало его поступлению при седиментации в ДО устья р. Амбарной. Кроме того, устье р. Амбарной находится на высоте 26 м над уровнем моря, что в 8 раз ниже места разлива ДТ. Поэтому до устья р. Амбарная и, особенно, в самом устье реки произошла сорбция осадками ДТ, что привело не только к более высоким концентрациям УВ, но и к величинам стандартного отклонения σ , превышающим среднее их содержание.

Обычно распределение ХБ зависит от содержания органического вещества (ОВ) в ДО, и между концентрациями ХБ и $C_{орг}$ наблюдается корреляция [3], если не происходит дополнительного поступления УВ с нефтяным загрязнением или флюидными потоками [33]. Полученные данные показали, что связь между распределением ХБ и $C_{орг}$ (согласно значениям коэффициента корреляции r) увеличивалась для разных исследованных участков НПВС в последовательности: 0.13 (устье р. Амбарной) < 0.53 (руч. Безымянный – р. Далдыкан – р. Амбарная) < 0.77 (р. Пясино) < 0.83 (оз. Пясино). Следовательно, чем больше

Таблица 1. Содержание и групповой состав ХБ поверхностного слоя ДО (n – количество проб)

Район	Станции	n	$C_{орг}, \%$	ХБ, мкг/г	Групповой состав ХБ, %			
					УВ	бензольные смолы	спирто-бензольные смолы	асфальтены
					<u>интервал</u> среднее	<u>интервал</u> среднее	<u>интервал</u> среднее	<u>интервал</u> среднее
руч. Безымянный – р. Далдыкан – р. Амбарная	Т.1–Т.10, 1а, 2а, 4а, 5а	14	0.050–5.992	58–9650	24.3–66.7	4.3–40.9	2.1–28.9	0.2–52.1
			1.264	1617	47.4	19.7	15.5	17.1
Дельта р. Амбарной	Амб.1–Амб.4, Амб.6, Амб.7 Дел.1, Дел.4, Дел.5	9	0.254–1.510	27–11556	43.3–94.2	1.9–24.5	8.1–29.5	0.1–12.3
			0.729	2221	62.4	13.1	19.9	4.6
оз. Пясино	Оз.10–Оз.13	4	0.040–0.300	20–43	34.5–59.5	5.4–16.7	32.4–44.0	2.7–20.7
			0.180	33.3	43.9	11.1	37.1	7.9
р. Пясины (от истока до устья р. Таря)	Ист.1, Ист.3, Ист.9, Кресты 1, Кресты 2, Таря 1, Таря 2	7	0.080–0.594	30–411	7.1–40.4	12.8–34.8	33.5–64.9	1.9–35.3
			0.292	187	22.9	22.4	44.7	9.9
Устье р. Пясины (Карское море)	Кар.1	2	2.734	122	65.2	12.8	18.3	3.7
	Кар.3		6.810	7489	7.9	15.1	30.9	46.0

загрязнены ДО, тем в меньшей степени в распределении проявляется зависимость ХБ и $C_{орг}$.

Содержание алифатических УВ (которые считаются нефтяными [8]) в ДО уменьшалось в последовательности: устье р. Амбарной (1914 мкг/г, $\sigma = 3428$) > руч. Безымянный – р. Далдыкан – р. Амбарная (1000 мкг/г, $\sigma = 1351$) > р. Пясины (27 мкг/г, $\sigma = 17$) > оз. Пясино (15 мкг/г, $\sigma = 6$). Из-за загрязненности ДО отсутствовала связь между распределением $C_{орг}$ и УВ, так как значения $r(C_{орг}-УВ)$ менялись так: -0.06 в ДО до устья р. Амбарной, -0.36 в ДО р. Пясины и 0.06 в ДО устья р. Амбарной. При этом ДО руч. Безымянного (ст. Т.1 и Т.2), а также нижней поймы р. Далдыкан (до впадения ручья, ст. Т.4) характеризова-

лись повышенным содержанием УВ в составе ХБ: от 45.7 до 60.2%. Напротив, в пробе ДО фоновой ст. Т 9, отобранной в р. Амбарной выше впадения р. Далдыкан (рис. 1д), установлено минимальное содержание ХБ. В его групповом составе преобладали смолы (30.2%) и асфальтены (45.6%). На долю УВ приходилось всего 24.6%. Только в ДО оз. Пясино существовала зависимость между распределением $C_{орг}$ и УВ: $r(C_{орг}-УВ) = 0.90$. Видимо, здесь концентрации УВ формируют в основном природные процессы.

Необходимо отметить большой диапазон концентраций всех соединений в двух пробах ДО устьевой области р. Пясины (рис. 1а). Проба Кар.1 ($C_{орг}$ 2.734%, УВ 8 мкг/г) отобрана с берега

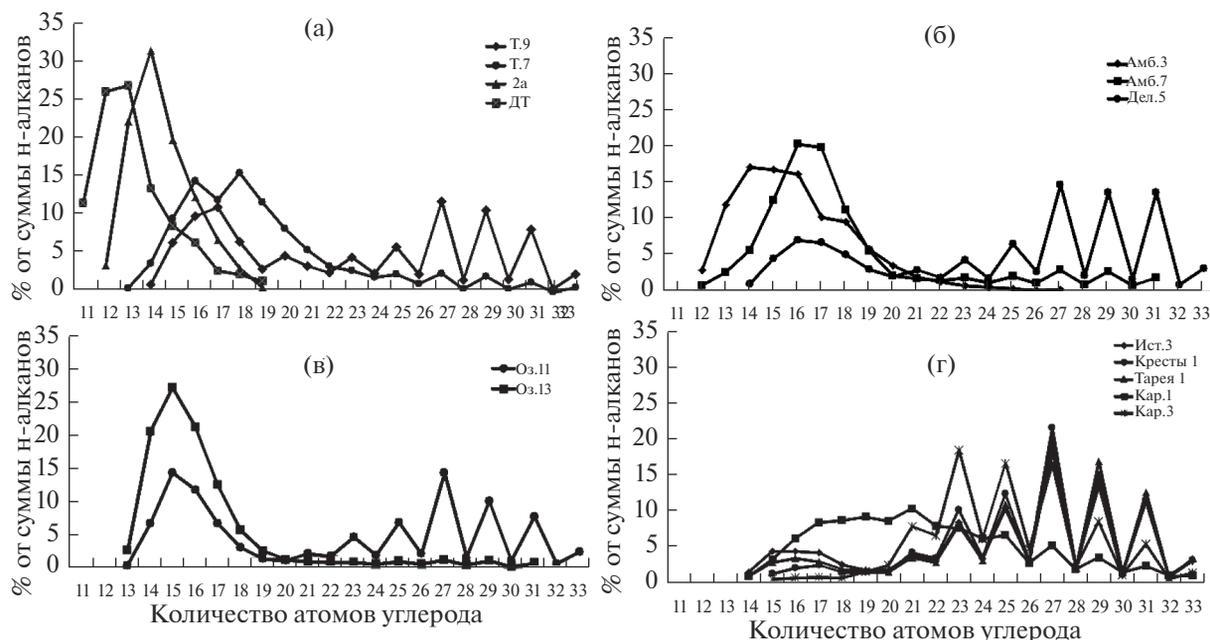


Рис. 3. Характерный состав алканов в ДО на отдельных станциях: Местоположение точек отбора показано на рис. 1.

Карского моря, а проба Кар.3 ($C_{орг}$ 6.810%, УВ 597 мкг/г) в районе устья в пойменной части р. Пясины, которая практически не затопливается при паводке. Если учесть низкие концентрации изучаемых соединений в оз. Пясино и в р. Пясине, то ОВ в ДО устьевой области формирует, конечно, не ДТ, а органические соединения, поступающие из береговых пород. Подтверждает это заключение также малая доля УВ в составе $C_{орг}$, для пробы Кар.1 – 0.25% и для пробы Кар.3 – 0.75%.

Конфигурация хроматограмм алканов (рис. 3) и распределение молекулярных маркеров (табл. 2) подтверждают это заключение, так как состав УВ различался в ДО всех участков и не соответствовал алканам в ДТ. В основном, это происходит за счет испарения легких фракций и растворения [10, 13]. При этом легче всего деградируют н-алканы, затем – изо-алканы, только потом – ароматические соединения [32].

Считается, что в нефтях алканы имеют плавное распределение гомологов и концентрации нечетных и четных соединений в высокомолекулярной области равны, поэтому индекс нечетности (отношение нечетных к четным алканам) $CPI = 1$ [10, 38, 39]. Для автохтонных алканов характерны максимумы в низкомолекулярной, а для аллохтонных – в высокомолекулярной обла-

стях. Видимо, деструкция ДТ, которая проходила в течение двух летних месяцев (с момента аварии до времени отбора проб) при положительной температуре воздуха и ультрафиолетовом воздействии, способствует разложению этих неустойчивых УВ.

В ДО ст. Т.7 с максимальным выходом ХБ (9650 мкг/г) и высоким содержанием УВ (3895 мкг/г) распределение н-алканов имеет трансформированный нефтяной состав (рис. 3а), о чем свидетельствует отношение низкомолекулярных гомологов к высокомолекулярным ($\sum C_{12}-C_{20} / \sum C_{21}-C_{33} = 3.16$), $CPI = 1.02$ (табл. 2). Повышенные концентрации н- $C_{16,18}$ указывают на микробильную трансформацию УВ [22, 37]. Близким распределением алканов характеризуются ДО станций Т.1, Т.2, Т.3, 1а, 4а, Т.8, Амб.2 и 5 (номера и обозначение станций представлены на рис. 1).

В ДО ст. Т.9 при содержании УВ всего 14 мкг/г распределение алканов имело бимодальный характер, так как в низкомолекулярной области доминировал алкан фитопланктона н- C_{17} , а в высокомолекулярной – серия нечетных гомологов $C_{27}-C_{31}$, $CPI = 2.13$. Такой состав характерен для биогенных алканов при сочетании автохтонных и аллохтонных компонентов [10, 29, 35]. Подобный состав УВ установлен в ДО станций Т.5, Т.6, Т.4, Т.10, 5а, Амб.3, 7, оз.13 и др.

Таблица 2. Распределение насыщенных УВ в ДО отдельных станций (станции перечислены в соответствии с расстоянием от места разлива; н.о. – не определяли)

Станция	Состав н-алканов, % от \sum алканов			$\frac{\sum C_{12}-C_{20}}{\sum C_{21}-C_{33}}$	$\frac{\sum \text{изопреноидов}}{\sum \text{алканов}}$	Доминирующие пики	CPI ($C_{12}-C_{33}$)	Pr/Ph	$\frac{Pr + Ph}{C_{17} + C_{18}}$
	алканы	изо- преноиды	изо- алканы						
руч. Безымянный – р. Далдыкан – р. Амбарная									
T.1	49.96	22.42	27.59	4.22	0.45	C ₁₆	0.96	1.31	0.83
T.2	42.56	21.62	35.82	3.21	0.51	C ₁₇	0.99	1.26	0.92
T.3	47.63	20.36	32.21	2.86	0.43	C ₁₇	1.06	1.03	0.83
1a	50.10	23.40	26.50	2.50	0.47	C _{17,16}	1.16	1.03	0.94
2a	60.02	10.24	29.74	н.о.	0.17	C _{14,13,15}	0.81	1.39	0.09
T.4	63.35	15.16	21.49	0.45	0.24	Нечетные C _{27-C₃₁}	2.45	1.12	1.15
T.6	46.77	23.42	29.81	1.47	0.50	C _{17,18}	1.38	1.05	1.51
T.5	52.58	21.98	25.44	2.01	0.42	C _{17,16}	1.29	0.83	1.16
T.7	49.00	22.69	28.31	3.16	0.46	C ₁₆	1.02	1.07	0.98
T.8	47.34	23.36	29.30	1.83	0.49	C ₁₈	1.23	0.78	1.17
4a	51.45	19.3	29.25	1.70	0.38	C _{16,15}	1.40	1.60	0.95
5a	57.84	18.70	23.46	0.87	0.32	C ₁₆ , Нечетные C _{25-C₂₉}	1.46	0.76	0.98
T.9	65.12	13.75	21.15	0.74	0.21	C _{16,17} , Нечет- ные C _{25-C₂₉}	2.13	0.90	0.65
T.10	49.85	20.00	30.15	0.75	0.40	C ₁₇ Нечетные C _{25-C₂₉}	1.44	0.86	1.68
Устье р. Амбарной									
Амб.6	48.53	25.17	26.30	0.98	0.52	C ₁₆ , Нечетные C _{25-C₂₉}	1.97	1.22	1.79
Амб.1	33.97	35.25	30.79	1.94	1.04	C _{16,17}	1.22	1.06	2.76
Амб.2	45.86	27.66	27.49	12.07	0.60	C _{13,14,15}	1.15	1.09	1.26
Амб.7	53.18	13.55	33.27	4.24	0.25	C _{17,16}	1.15	0.96	0.41
Дел.5	66.73	13.91	19.36	0.42	0.21	Нечетные C _{25-C₂₉}	2.71	1.07	1.05
Амб.3	52.59	23.11	24.30	16.71	0.44	C _{14,15}	0.87	1.23	1.26
Дел.4	33.93	34.64	31.43	2.41	1.02	C _{16,17}	1.32	1.18	2.37
Амб.4	44.29	25.40	30.31	1.62	0.57	C _{16,17}	1.42	1.07	1.63
Дел.1	36.20	34.50	29.30	1.03	0.95	C ₁₆ Нечетные C _{25-C₂₉}	1.70	1.04	3.84
оз. Пясино									
Оз.10	53.69	20.10	26.21	4.34	0.37	C ₁₅	1.10	1.96	0.88
Оз.12	54.09	19.04	26.87	6.99	0.35	C _{14,15}	1.01	1.58	0.82
Оз.13	51.22	20.34	28.44	12.13	0.40	C ₁₅	0.96	1.77	0.83
Оз.11	66.68	13.45	19.87	0.80	0.20	C ₁₅ , Нечетные C _{25-C₂₉}	2.22	1.90	0.80

Таблица 2. Окончание

Станция	Состав n-алканов, % от Σ алканов			$\frac{\Sigma C_{12}-C_{20}}{\Sigma C_{21}-C_{33}}$	$\frac{\Sigma \text{изопреноидов}}{\Sigma \text{алканов}}$	Доминирующие пики	CPI ($C_{12}-C_{33}$)	Pr/Ph	$\frac{Pr + Ph}{C_{17} + C_{18}}$
	алканы	изо- преноиды	изо- алканы						
р. Пясины (от истока до устья р. Тарей)									
Ист.9	69.31	10.68	20.01	0.27	0.15	Нечетные $C_{25}-C_{29}$	3.07	1.06	1.06
Ист.3	81.22	8.85	9.93	0.25	0.11	«	3.51	1.33	0.81
Ист.1	75.90	10.19	13.91	0.30	0.13	«	3.64	1.43	0.82
Кресты 1	71.45	11.82	16.73	0.25	0.17	«	3.18	1.18	1.35
Кресты 2	91.86	3.99	4.15	0.10	0.04	«	4.32	1.05	0.73
Тарей 1	77.66	9.26	13.80	0.22	0.12	«	3.70	1.40	1.01
Тарей 2	82.22	7.51	10.27	0.17	0.09	«	4.20	1.30	1.05
Устье р. Пясины (Карское море)									
Кар.1	53.11	18.89	28.00	0.79	0.36	$C_{20}-C_{21}$, Нечетные	1.24	0.90	1.49
Кар.3	96.58	1.79	1.63	0.07	0.02	$C_{23}-C_{27}$	3.15	1.35	0.78
Дизельное топливо									
ДТ	38.45	8.08	53.47	н.о.	0.21	$C_{12,13}$	0.93	0.75	0.88

В большинстве проб в высокомолекулярной области доминировала серия нечетных алканов $C_{27}-C_{31}$, которые наследуются от высшей наземной растительности [35, 38]. В окрестностях данного участка находятся торфяные залежи [16]. В том или ином количестве торфяные слои наблюдаются в почвах и ДО всего района. Однако в

ДО руч. Безымянного их значительно меньше, чем в ДО р. Далдыкан, и значения $\Sigma C_{12}-C_{20}/\Sigma C_{21}-C_{33}$ колебались в интервале 0.74–0.87 (табл. 2). Наиболее значительный вклад n-алканов с $C > 20$ установлен в пробах ДО у побережья Карского моря (табл. 2; рис. 3г), где валовое содержание УВ составляло 239 мкг/г.

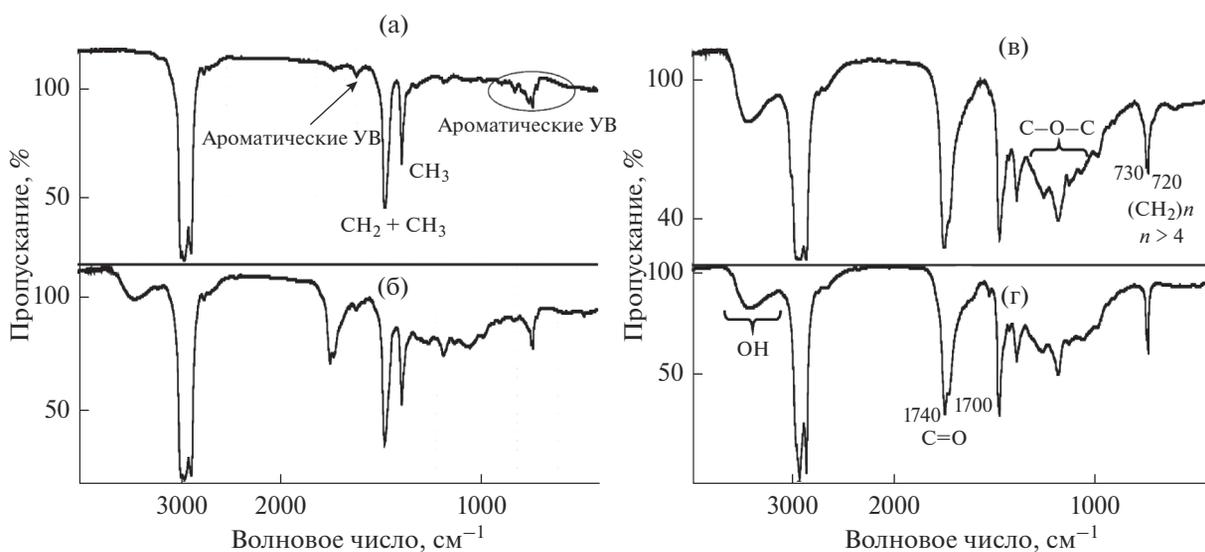


Рис. 4. ИК-спектры ХВ в ДО для проб: а – Амб.3; б – Дел.1; в – Ист.1; в, г – Кар.3. Местоположение проб показано на рис. 1.

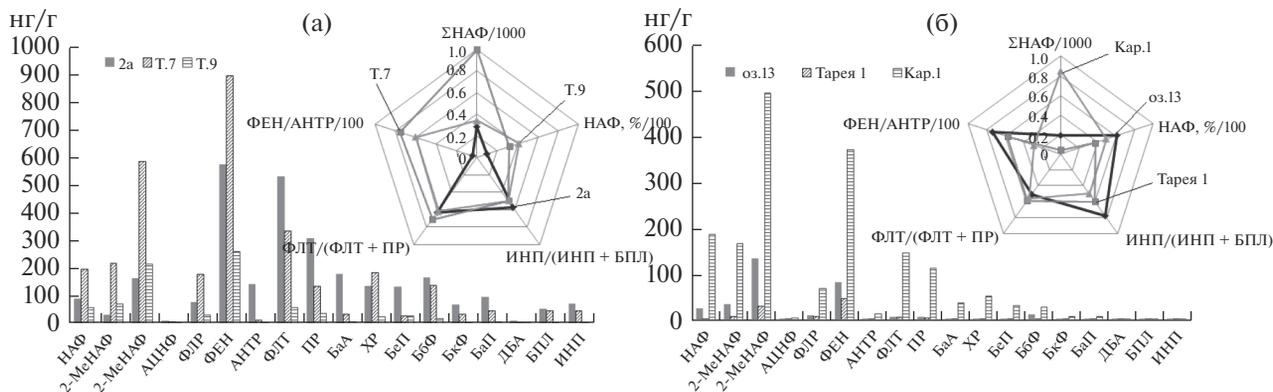


Рис. 5. Характерный состав ПАУ в пробах ДО, отобранных на отдельных станциях; на вставках – распределение основных маркеров в их составе. Местоположение точек отбора проб показано на рис. 1.

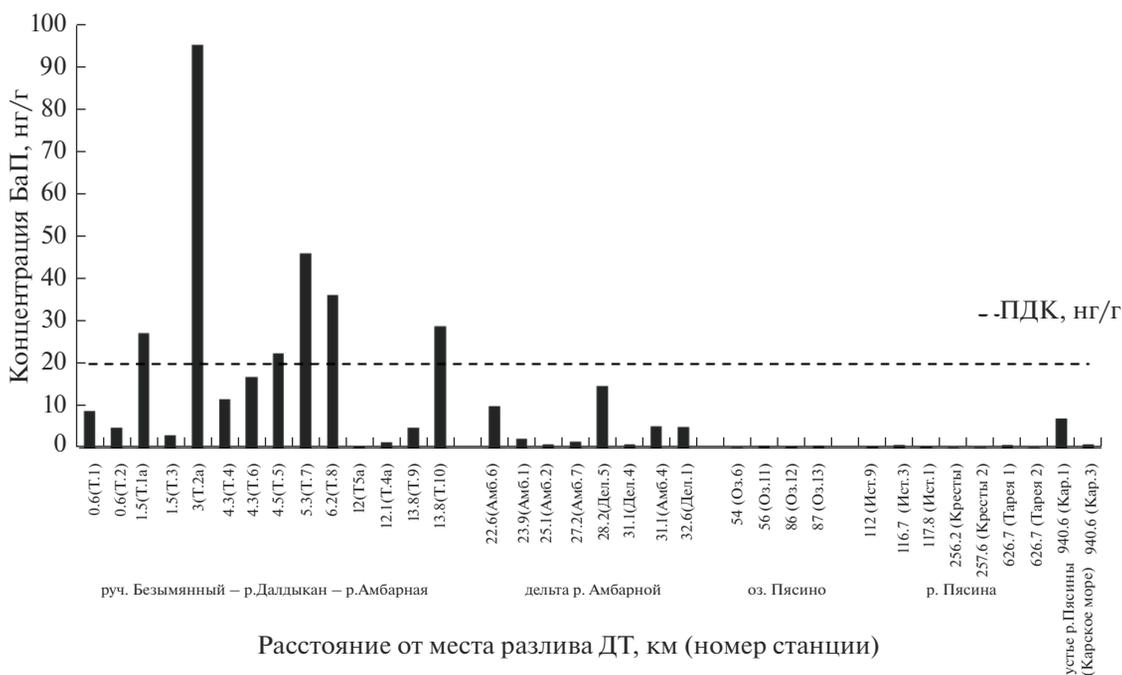


Рис. 6. Распределение бенз(а)пирена в пробах ДО.

ИК-спектры ДО имели разный характер вне зависимости от содержания ХБ. Так, в спектре ДО ст. Амб. 3 присутствуют п.п. 740, 815, 880 см⁻¹, соответствующие поглощению незамещенных атомов углерода в бензольных кольцах, и п.п. в области 1600 см⁻¹ – валентные колебания связей С=С в ароматических циклах (рис. 4а). Это указывает на существование в химической структуре ХБ ароматических УВ, которые содержатся в составе ДТ.

В спектрах большинства проб, отобранных как на первом, так и на втором участках, наряду с набором нефтяных УВ появлялись гидроксильные группы карбоновых кислот (п.п. 3300 см⁻¹) и увеличивалось поглощение карбонильных групп в области 1740 см⁻¹. Последнее может указывать на происходящие в ДО процессы окислительной деструкции ДТ (рис. 4б). Следует учесть также, что на данном участке проводились работы по ликвидации разлива с помощью диспергаторов, под

Таблица 3. Концентрации ПАУ в ДО и распределение маркеров в их составе

Станция	C _{орг} , %	ΣПАУ, нг/г	% ΣНаф от ΣПАУ	ФЛТ/ПР	ΣНаф/ФЕН	(ПР + ФЛТ)/(ФЕН + Chr)	ФЕН/АНТР	АНТР/(АНТР + ФЕН)	БаА/(БаА + Хр)	ФЛТ/(ФЛТ + ПР)
руч. Безымянный – р. Далдыкан – р. Амбарная										
Т.1	0.197	229.9	20.40	1.26	0.89	0.47	37.50	0.03	0.36	0.56
Т.2	0.180	146.9	21.99	1.73	1.10	0.68	22.62	0.04	0.37	0.63
Т.3	0.170	119.1	38.62	1.42	2.19	0.49	42.00	0.02	0.31	0.59
Т.4	0.792	291.5	19.55	1.45	1.11	0.96	22.30	0.04	0.52	0.59
Т.5	1.920	960.8	41.58	1.35	2.31	0.51	39.34	0.02	0.32	0.58
Т.6	2.237	797	42.75	1.20	2.17	0.46	34.84	0.03	0.32	0.55
Т.7	5.992	3102.9	32.05	2.47	1.12	0.43	75.48	0.01	0.15	0.71
Т.8	3.735	3129.8	66.17	1.54	5.21	0.41	46.80	0.02	0.33	0.61
Т.9	1.245	819.4	41.26	1.65	1.31	0.33	60.12	0.02	0.22	0.62
Т.10	0.600	494.8	55.17	1.44	2.82	0.33	69.14	0.01	0.22	0.59
1а	0.174	567.1	23.61	0.97	1.55	0.56	20.09	0.05	0.34	0.49
2а	0.307	2831	10.00	1.73	0.49	1.18	4.02	0.20	0.57	0.63
3а	0.787	1274	32.40	1.64	1.58	0.53	26.33	0.04	0.23	0.62
4а	0.820	394	51.93	1.99	2.37	0.41	71.83	0.01	0.05	0.67
5а	0.992	217.4	50.23	1.08	1.66	0.24	82.13	0.01	0.00	0.52
Устье р. Амбарной										
Амб.1	0.307	670.3	70.94	1.37	4.99	0.23	56.00	0.02	0.07	0.58
Амб.2	0.787	899.3	46.63	1.10	2.10	0.27	94.86	0.01	0.19	0.52
Амб.3	0.820	3764.4	41.95	2.73	1.73	0.51	182.12	0.01	0.03	0.73
Амб.4	0.992	777.8	43.89	1.47	1.64	0.28	109.84	0.01	0.03	0.59
Амб.6	0.600	389.2	33.79	1.31	1.57	0.45	43.95	0.02	0.23	0.57
Амб.7	0.254	231.7	41.04	1.36	1.25	0.32	50.87	0.02	0.15	0.58
Дел.1	0.840	440.1	45.74	0.94	2.23	0.33	53.00	0.02	0.15	0.48
Дел.4	0.454	250.9	45.99	1.20	1.71	0.26	67.30	0.01	0.05	0.55
Дел.5	1.510	883.1	45.86	1.31	2.62	0.53	30.88	0.03	0.32	0.57
оз. Пясино										
Оз.10	0.040	56.7	43.92	1.35	1.32	0.25	94.00	0.01	0.00	0.57
Оз.11	0.284	190.9	54.06	0.86	1.87	0.19	50.09	0.02	0.15	0.46
Оз.12	0.300	234	51.24	0.83	1.62	0.19	73.90	0.01	0.00	0.45
Оз.13	0.094	318	60.57	1.05	2.36	0.15	74.09	0.01	0.14	0.51
р. Пясины										
Ист.1	0.174	163.8	49.21	0.98	1.64	0.15	163.67	0.01	0.51	0.49
Ист. 3	0.564	244.2	46.19	0.91	1.38	0.18	90.78	0.01	0.09	0.48
Ист.9	0.194	179.6	53.62	1.46	2.11	0.25	76.17	0.01	0.08	0.59
Кресты 1	0.080	67.3	42.64	1.56	1.20	0.18	60.00	0.02	0.13	0.61
Кресты 2	0.277	130.5	47.43	0.93	1.34	0.12	57.63	0.02	0.13	0.48
Таряя 1	0.257	113.4	37.13	1.41	0.92	0.23	57.50	0.02	0.09	0.59
Таряя 2	0.495	133.1	45.00	1.25	1.19	0.16	83.83	0.01	0.10	0.56
Устье р. Пясины										
Кар.1	2.734	1737.3	48.98	1.28	2.29	0.61	29.02	0.03	0.41	0.56
Кар.3	6.810	741.1	45.47	1.37	1.43	0.14	60.46	0.02	0.40	0.58

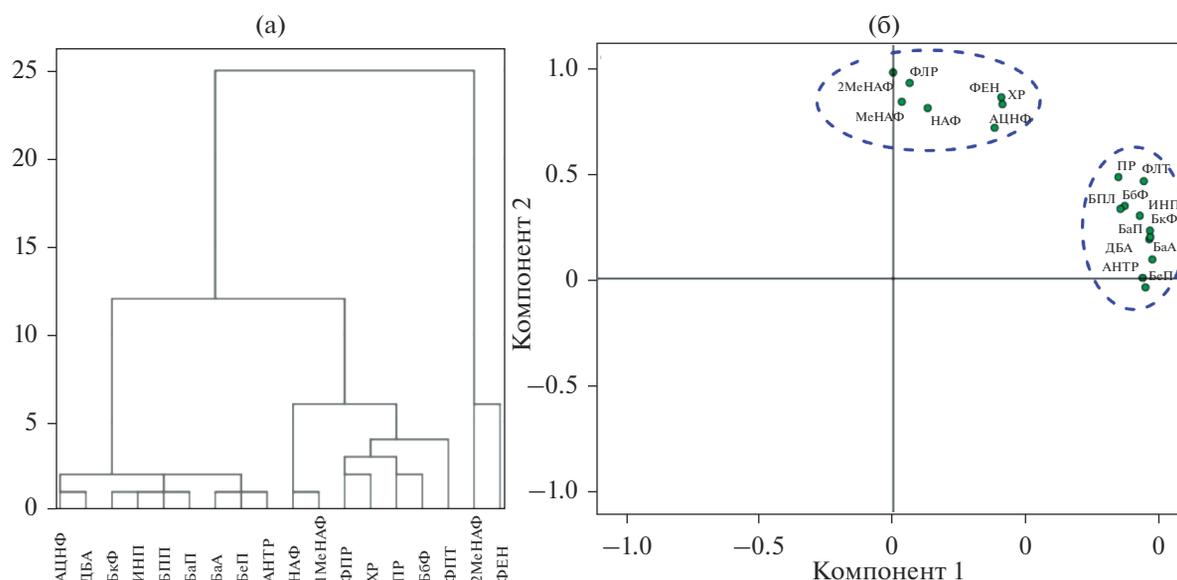


Рис. 7. Группировки индивидуальных ПАУ в ДО по результатам кластерного анализа (а) и диаграмма компонентного анализа во вращаемом пространстве (б).

действием которых происходила деструкция нефтяного загрязнения.

В ДО как истока р. Пясины, так и устья преобладали соединения с длинными метиленовыми цепями (п.п. 720 и 730 см^{-1}), с большим количеством карбонильных групп (п.п. 1720 и 1740 см^{-1}), а также гидроксильных и сложных алифатических эфиров (п.п. 3300, 1170 и 1240 см^{-1}). Это свидетельствует о присутствии насыщенных УВ в составе ХБ этих проб. Однако доминировали насыщенные жирные кислоты нормального строения, а также кетоны и сложные эфиры, присутствующие в ОВ современных ДО (рис. 4в, 4г).

Содержание ПАУ в ДО различалось в 69 раз (рис. 1), в меньшем диапазоне, чем алифатических УВ. Корреляция между УВ и ПАУ наблюдалась только в ДО устья р. Амбарной ($r = 0.95$), где произошло аккумулятивное ДТ. В ДО других участков из-за разной природы этих углеводородных классов значения $r_{\text{УВ-ПАУ}}$ менялись от 0.07 до 0.37. Считается [22], что основной источник алифатических УВ – фитопланктон, а ПАУ преимущественно образуются в процессах сжигания топлива [10, 23].

Наиболее высокие концентрации ПАУ установлены в ДО до устья р. Амбарной (в среднем 1015 нг/г) и в самом устье (923 нг/г) (рис. 1г, 1д; табл. 3). Значительно ниже их содержание в остальных районах (в среднем 147 и 199 нг/г ; рис. 1в, 1г). По концентрациям ПАУ ДО в этих

районах можно отнести к слабо загрязненным, так как сумма 3–6-кольчатых полиаренов в основном ниже 100 нг/г , а порог токсичного воздействия ПАУ в ДО составляет 4000 нг/г [31, 37].

В составе ПАУ большинства проб доминировал фенантрен (рис. 5), что типично для ДО [10, 26, 27, 38, 39]. Повышенная доля 2-МеНаф (табл. 3) может свидетельствовать о преобладающем нефтяном генезисе полиаренов [19, 23, 27, 31]. Даже в ДО из фоновых районов, таких как р. Норилка или устье р. Пясины, на долю нафталинов приходилось 46–53% от суммы ПАУ. Минимальная их доля (36%) приурочена к участку до устья р. Амбарной, так как в ДТ преобладали алифатические УВ. Нефтяное происхождение подтверждают также маркеры. Отношение ФЕН/АНТР для различных районов менялось в интервале 23–182 (>10), а отношение ФЛТ/(ФЛТ + ПР) – в интервале 0.5–0.7 (≥ 0.5), что характерно для полиаренов нефтяного происхождения [19, 37, 39].

Содержание БаП, наиболее канцерогенного из идентифицированных ПАУ, было высоким в ДО до устья р. Амбарной – в среднем 28 нг/г , что превысило величину ПДК в почвах (20 нг/г). При этом изменчивость концентраций была столь высокой (0–177 нг/г), что значение $\sigma = 42$ нг/г превышало среднюю концентрацию. В ДО других участков содержание БаП ≤ 2 нг/г (рис. 6).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Загрязнение в результате аварии оказалось в основном локализовано в ДО руч. Безымянного, рек Далдыкан и Амбарной и устья р. Амбарной. Через 2 мес. после аварии ДТ распространилось по речному стоку на расстояние ~31 км от места разлива. Компании ПАО ГМК “Норильский никель” за короткий период времени удалось предотвратить распространение загрязнения и не допустить попадание нефтепродуктов в оз. Пясина и тем более в Карское море. Последнее свидетельствует об эффективности мероприятий по ликвидации последствий аварии.

Проведенные анализы подтвердили спутниковые данные о загрязненности только района, примыкающего к р. Амбарной [17]. Этому способствовали погодные условия, благодаря которым нефтяное пятно было “возвращено” в район разлива, а также поставленные боновые ограждения в устье р. Амбарной. Тем не менее концентрации УВ в ДО этих районов превышали фоновые (50 мкг/г для илистых ДО [8, 37]) в среднем в 20 раз на участке руч. Безымянного, рек Далдыкан и Амбарной и в 38 раз в устье р. Амбарной. Если учесть, что для песчаных ДО фоновая концентрация – 10 мкг/г, то превышение фоновых величин будет еще больше.

Однако в наиболее загрязненных районах из-за быстрой трансформации состав алифатических УВ не соответствовал УВ в ДТ. Даже в акваториях с постоянными поступлениями нефтяных загрязняющих веществ и при низкой температуре происходит настолько быстрая деградация алканов, что их состав не соответствует нефтяному [10, 38]. Установлено, что в период гидрологической зимы активность нефтеокисляющих микроорганизмов достигает 57, а летом – 80 нг л/ч [7].

Содержание ПАУ также резко уменьшалось с удалением от источника загрязнения, при этом маркеры в их составе указывали на преимущественно нефтяной генезис, так как в исследованном районе в среднем отношение Наф/ФЕН = 1.84, которое при значениях >1 маркирует нефтяные полиарены [19, 26, 39].

Результаты группировок ПАУ по молекулярному весу в ДО наиболее четко видны на дендрограмме кластерного анализа (метод Варда, Евклидовы расстояния (рис. 7)).

Согласно молекулярным массам, ПАУ в основном распределялись на 2 группы с доминированием наиболее легких (Наф с гомологами, ФЛР, ФЕН), поступающих с нефтяным загрязнением, и высокомолекулярных, образующихся в пирогенных процессах, доля которых оказалась

значительно ниже (рис. 5). Несмотря на более высокие концентрации в районе разлива, в составе ПАУ относительное содержание нафталинов в устье р. Амбарной (ст. Т.7, суммарная концентрация 3102 нг/г) было ниже (32%), чем в устье р. Пясины (ст. Кар. 1 – 1737 нг/г, 45%; Кар. 3 – 741 нг/г, 50%). Последнее может указывать на присутствие нефтяных полиаренов в ДО прибрежных районов Карского моря, не связанное с аварийным разливом ДТ. Причиной повышенных концентраций как алифатических УВ, так и ПАУ могут быть углистые аргиллиты, слагающие побережье Карского моря. Подобный рост концентраций органических соединений, в том числе ПАУ, был отмечен в углистых ДО шельфа Шпицбергена [26, 33].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно полученным данным, загрязнение ДО после аварийного разлива ДТ распространилось на 31 км и в основном сконцентрировано на участках: руч. Безымянный, реки Далдыкан и Амбарная и устье р. Амбарной с содержанием алифатических УВ в среднем 1457 мкг/г. В ДО оз. Пясина и р. Пясины концентрации УВ (в среднем 21 мкг/г) были в 69 раз меньше. Для ПАУ средние величины менялись от 1015 нг/г (загрязненные ДО) до 173 нг/г (“фоновые участки”). Быстрая трансформация как алифатических УВ, так и ПАУ привела к тому, что состав алканов и ПАУ не соответствовал составу ДТ.

Алифатические УВ и ПАУ в ДО оз. Пясина и р. Пясины формируют в основном природные процессы. Тем не менее, доминирование среди нафталинов 2-метилнафталина как в районе аварийного разлива, так и в устье р. Пясины указывает на нефтяной характер полиаренов даже в акваториях, не подверженных влиянию аварийного разлива. Последнее может быть обусловлено их поступлением при эрозии береговых почв, загрязненных нефтепродуктами (в частности – от бочек ГСМ, разбросанных по всей тундре), а также из углистых ДО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беллами Л. ИК-спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963. 590 с.
2. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. 318 с.
3. Глазнецова Ю.С., Немировская И.А. Особенности распределения битумоидов в донных осадках Баренцева моря // Океанология. 2020. № 6. С. 945–953.

4. Диагностический анализ состояния окружающей среды арктической зоны Российской Федерации (расширенное резюме). М.: Науч. мир, 2011. 124 с.
5. Иванов Д.В., Валиев В.С., Шагидуллин Р.Р. Статистический подход к определению региональных фоновых концентраций нефтяных углеводородов в донных отложениях // Тр. КарНЦ РАН. 2020. № 9. С. 30–39.
6. Израэль Ю.А., Цыбань А.В. Антропогенная экология океана. М.: Наука, 2009. 532 с.
7. Ильинский В.В., Семенов М.Н. Распространение и активность углеводородоокисляющих бактерий в Карском и Белом морях // Опыт системных океанологических исследований в Арктике. М.: Науч. мир, 2001. С. 364–375.
8. Качество морских вод по гидрохимическим показателям. Ежегодник 2019 г. / Под ред. А.Н. Коршенко. М.: Наука, 2020, 281 с.
9. Мониторинг Усинской катастрофы. [Электронный ресурс]. <https://innoter.com/articles/monitoring-usinskoj-katastrofy/> (дата обращения: 08.01.2022 г.)
10. Немировская И.А. Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М.: Науч. мир, 2013. 432 с.
11. Немировская И.А., Храпцова А.В., Халиков И.С. и др. Углеводороды в воде и осадках Норвежского и Баренцева морей // Тр. КарНЦ РАН. 2021. № 4. С. 1–14.
12. Патин С.А. Нефтяные разливы и их воздействие на морскую среду и биоресурсы. М.: ВНИРО, 2008. 507 с.
13. Патин С.А. Нефть и экология континентального шельфа М.: ВНИРО, 2017. Т. 1. 327 с.
14. Пиковский Ю.И. Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде. М.: Изд-во МГУ, 1993. 208 с.
15. Столяров Б.В., Савинов И.М., Витенберг А.Г. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии: Учеб. пособие для вузов. Л.: Химия, 1988. 336 с.
16. Таран О.П., Скрипников А.М., Ионин В.А. и др. Состав и концентрация углеводородов донных отложений в зоне разлива дизельного топлива ТЭЦ-3 АО “НТЭК” (г. Норильск, Арктическая Сибирь) // Сиб. экол. жур. 2021. № 4. С. 423–450.
17. Трошко К.А., Денисов П.В., Лаврова О.Ю. и др. Наблюдение загрязнений реки Амбарной, возникших в результате аварии на ТЭЦ-3 города Норильска 29 мая 2020 г. // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. 2020. Т. 17. № 3. С. 267–274.
18. Успенский В.А., Радченко О.А., Горская А.И., Шишкова А.П. Методы битуминологических исследований. Л.: Недра, 1975. 123 с.
19. Хаустов А.П., Редина М.М. Геохимические маркеры на основе соотношений концентраций ПАУ в нефти и нефтезагрязненных объектах // Геохимия. 2017. № 1. С. 57–67.
20. Хорошавин В.Ю., Моисеенко Т.И. Вынос нефтяных углеводородов реками с территорий нефтегазодобывающих районов Севера-Западной Сибири // Вод. ресурсы. 2014. Т. 41. № 5. С. 518–529.
21. Яблоков А. М. Авария под Усинском // Экол. мониторинг. 1995. № 1. С. 8–10.
22. AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme). Ch. 4. Sources, Inputs and Concentrations of Petroleum Hydrocarbons, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and other Contaminants Related to Oil and Gas Activities in the Arctic. Oslo, 2007. 87 p.
23. AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme): Chemicals of Emerging Arctic Concern. 2016. Oslo, 2017. 353 p.
24. Bioremediation of Petroleum Hydrocarbons in Cold Regions / Eds Dennis M. Filler, Ian Snape, David L. Barnes. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2008. 273 p.
25. Camenzuli D., Freidman B.L. On-site and in situ remediation technologies applicable to petroleum hydrocarbon contaminated sites in the Antarctic and Arctic // Polar Res. 2015. V. 34. 24492. <https://doi.org/10.3402/polar.v34.24492>
26. Dahle S., Savinov V., Petrova V. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Norwegian and Russian Arctic marine sediments: concentrations, geographical distribution and sources // Norwegian J. Geol. 2006. V. 86. № 1. P. 41–50.
27. Fernandes M.B., Sicre M.A. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Arctic: Ob and Yenisei Estuaries and Kara Sea Shelf // Estuarine, Coastal Shelf Sci. 1999. V. 48. P. 725–737.
28. Fingas M., Brown C.E. A review of oil spill remote sensing // Sensors. 2018. V. 18. № 1. P. 91. <https://doi.org/10.3390/s18010091>
29. Lifshits S., Glyaznetsova Y., Erofeevskaya L., Chalaya O., Zueva I. Effect of oil pollution on the ecological condition of soils and bottom sediments of the arctic region (Yakutia) // Environ. Pol. 2021. V. 288. 117680. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117680>
30. Margesin R., Schinner F. Biodegradation and bioremediation of hydrocarbons in extreme environments // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2001. V. 56. № 5–6. P. 650–663. <https://doi.org/10.1007/s002530100701>
31. Monitoring of hazardous substances in the White Sea and Pechora Sea: harmonisation with OSPAR’s Coordinated Environ. Monitoring Program. (CEMP) Tromsø: Akvaplan-niva, 2011. 71p.
32. Morales-Caselles C., Yunker M.B., Ross P.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.
33. Nemirovskaya I.A., Khramtsova A.V. Features of the Hydrocarbon Distribution in the Bottom Sediments of the Norwegian and Barents Seas // Fluids (MDPI). 2021.

- V. 6. 456 p.
<https://doi.org/10.3390/fluids6120456>
34. *Page C.A., Bonner J.S., Sumner P.L., Autenrieth R.L.* Solubility of petroleum hydrocarbons in oil/water systems // *Mar. Chem.* 2000. V. 70. P. 79–87.
35. *Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M.* The biomarker guide: V. 1. Biomarkers and isotopes in the environment and human history // Cambridge university press, Geological Magazine. 2006. V. 143. № 2. P. 249–250.
36. *Savinov V.M., Savinova T.M., Carrol J., Matishev G., Dahle S., Naes K.* Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in sediments of the White Sea, Russia // *Mar. Poll. Bull.* 2000. V. 40. № 10. P. 807–818.
37. *Tolosa I., Mora S., Sheikholeslami M.R. et al.* Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments // *Mar. Poll. Bull.* 2004. V. 48. P. 44–60.
38. *Wang Z., Fingas M.F.* Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques // *Mar. Poll. Bull.* 2003. V. 47. № 3. P. 423–452.
39. *Yunker M.B., Macdonald R.W., Ross P.S. et al.* Alkane and PAH provenance and potential bioavailability in coastal marine sediments subject to a gradient of anthropogenic sources in British Columbia, Canada // *Org. Geochem.* 2015. № 89–90. P. 80–116.