

УДК 504.4.054:550.47

## УГЛЕВОДОРОДЫ В ПОВЕРХНОСТНОМ МИКРОСЛОЕ И ЛЬДАХ КАРСКОГО МОРЯ

© 2023 г. И. А. Немировская<sup>1,\*</sup>, А. В. Храмова<sup>1</sup>

Представлено академиком РАН М.В. Флинтотом 22.08.2022 г.

Поступило 26.08.2022 г.

После доработки 16.09.2022 г.

Принято к публикации 23.09.2022 г.

Определены концентрации и состав углеводородов – УВ (алифатических – АУВ и полициклических ароматических углеводородов – ПАУ) в Карском море (83 рейс нис “Академик Мстислав Келдыш”, июнь 2021 г.) в поверхностном микрослое (ПМС, толщиной около 300 мкм), льдах и поверхностных водах. Концентрирование АУВ в ПМС происходит во взвеси, где их содержание изменялось в диапазоне 197–1051 мкг/л, в среднем 621 и было почти в 4 раза выше, чем в растворенной форме: 89–270, в среднем 158 мкг/л, а по сравнению с взвешенной формой поверхностных вод (в среднем 33 мкг/л) – почти в 22 раза выше. Аккумуляция АУВ происходит также во льдах, но в меньшей степени, чем в ПМС. Согласно составу алканов влияние автохтонных процессов на состав АУВ в ПМС и тающих льдах в основном незначительное, и отличается от их состава в образующихся льдах. Только во фронтальной зоне в желобе Св. Анны прослеживалось влияние автохтонных процессов на состав ПАУ. Содержание ПАУ во взвеси также были выше в среднем в 4.8 раза, чем в растворенной форме. Несмотря на различные источники этих углеводородных классов для всех отобранных проб наблюдалась зависимость в распределении АУВ и ПАУ во взвеси ( $r = 0.79$ ,  $n = 52$ , при  $p < 0.01$ ). В составе ПАУ, согласно маркерам, прослеживается влияние продуктов сгорания топлива, так как кроме фенантрена во всех пробах доминировали флуорантен и пирен.

**Ключевые слова:** Карское море, поверхностный микрослой, тающие льды, алифатические и полициклические ароматические углеводороды, алканы

**DOI:** 10.31857/S2686739722601739, **EDN:** GBIIHZ

Карское море – одна из наиболее перспективных акваторий шельфа Российской Арктики, на долю которой приходится около 25% всех углеводородных ресурсов северных морей. [1]. Освоение углеводородов континентального арктического шельфа приводит к тому, что география транспортировки сырой нефти и нефтепродуктов в последние годы интенсивно расширяется и особенно в Карском морях после постройки порта Сабетта. По имеющимся оценкам на морские перевозки нефти приходится в среднем 37% от суммарного поступления углеводородов (УВ) в Мировой океан [2]. Поэтому изучение поведения УВ, соединений природного и антропогенного происхождения в Карском море в последние годы становится особенно актуальным.

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 [3–6]. ПМС играет важную роль в современных флуктуациях климата, так как является межфазной зоной океана с атмосферой и одним из ее основных элементов и могут существенно влиять на энергомассообмен между океаном и атмосферой [3].

Кроме того, органические соединения концентрируются во льдах, особенно на границе лед–вода [7]. В этом слое происходит наиболее значительное развитие диатомовых водорослей – ключевого биотопа морской экосистемы в высоких широтах.

Цель проведенного исследования: определить изменчивость в содержании и составе УВ (алифатических – АУВ и полициклических ароматических – ПАУ) в растворенной и взвешенной формах при переходе от ПМС ко льду и к поверхностным водам в Карском море (83 рейс НИС “Академик Мстислав Келдыш”, июнь 2021 г.). Эти исследования необходимы для понимания изменений, происходящих в арктических экоси-

<sup>1</sup>Институт океанологии им. П.П. Ширшова  
Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: nemir44@mail.ru

стемах не только под влиянием текущих климатических процессов, но и при увеличении антропогенной нагрузки.

Работы в Карском море были проведены во время таяния сезонного льда. Пробы ПМС отбирали с бака судна специальным экраном из нержавеющей стали, рекомендованным МОК/ВМО [8]. 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.

Количество взвеси определяли гравиметрически после выделения на ядерные фильтры, а органические соединения — на стекловолкнистые фильтры GF/F. Концентрацию липидов и АУВ определяли методом ИК-спектрофотометрии, содержание и состав алканов — методом газовой хроматографии, ПАУ — флуоресцентным методом, а состав — методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Состав взвеси определяли на сканирующем электронном микроскопе. Подробности методических процедур описаны в [4, 10].

Согласно полученным данным, в ПМС содержание АУВ изменялось во взвеси в интервале 197–1051 мкг/л, в среднем 621 мкг/л (стандартное отклонение —  $\sigma = 251$ ), с минимумом на ст. 7043 в северной части Карского моря, а с максимумом — у оконечности Н. Земли в желобе Святой Анны (рис. 1). Концентрация АУВ в ПМС в растворенной форме были значительно ниже: 89–217 мкг/л, в среднем 158 ( $\sigma = 54$ ) 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 7–120, в среднем 35 ( $\sigma = 32$ ) мкг/л. Столь высокая средняя концентрация возникла из-за аномального содержания АУВ на ст. 7021–120 мкг/л (рис. 1 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 моря к Обской губе в интервале 20–59 мкг/л [10].

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 1 м сетью с кормы судна (лед-2, лед-3), ведром с трапа — “шуга”, рыхлый лед, смешанный с водой (“ледяная каша”) между большими кусками льда. Аккумуляция АУВ в разных пробах льда было меньше, чем в ПМС: в среднем для

АУВ в растворенной форме 46 мкг/л, а во взвеси — 57 мкг/л. В шуге во взвеси их концентрации были незначительно выше (66 мкг/л), чем в других формах льда (рис. 2).

Содержание АУВ в пробах льда, отобранных треугольным экраном и сетью с кормы судна, оказались близкими, и незначительно отличались от концентраций во льду на ст. 7021, что может свидетельствовать об отсутствии загрязнения при отборе пробы с кормы судна сетью. Поэтому значение  $\sigma$  для АУВ (8 мкг/л для взвеси и 6 мкг/л для растворенной формы), составляло всего соответственно 16 и 15% от средней величины.

Состав алканов в большинстве изученных проб льда был однотипным (рис. 3 а), и отношение  $L/H = (\Sigma(C_{9-24})/\Sigma(C_{25-35}))$  в основном  $< 1$ , доминировали высокомолекулярные гомологи. Минимальное значение 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  $СРІ = \Sigma\text{нечетных}/\Sigma\text{четных}$  алканам в высокомолекулярной области — 1.91. В остальных пробах значения  $СРІ$  изменялись в интервале 1.04–1.69, причем во взвеси их величины были больше, чем в растворенной форме. 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. 3 б). Здесь наблюдалось бимодальное распределение гомологов, так как содержание низкомолекулярных алканов колебалось от 2.3 до 19.1% от суммы, а отношение  $L/H > 1$ .

Диапазон концентраций ПАУ в ПМС был больше, чем АУВ ( $< 4\text{--}1440$  нг/л, флуоресцентный метод) и значительно выше (так как этим методом определяют все флуоресцирующие соединения), чем результаты их определения методом ВЭЖХ (1–103 нг/л). Так же, как и для АУВ их аккумуляция происходит в ПМС во взвеси, где их средние концентрации в 3.3. раза были выше, чем в растворенной форме (779 и 237 нг/л соответственно) и в 8.5 раза выше, чем в поверхностных водах (в среднем 92 нг/л).

Содержание ПАУ во льду во взвеси также были выше, чем в растворенной форме, в среднем 81 и 59 нг/л. При этом диапазон содержания полиаренов был больше, чем для концентраций АУВ и величины  $\sigma$  в растворенной форме и во взвеси составили 22 и 34% от средних концентраций соответственно. В составе ПАУ доминировали фенантрен, флуорантен и пирен (рис. 3 в, г). Фенантрен и флуорантен — наиболее устойчивые полиарены, которые распространены в природ-

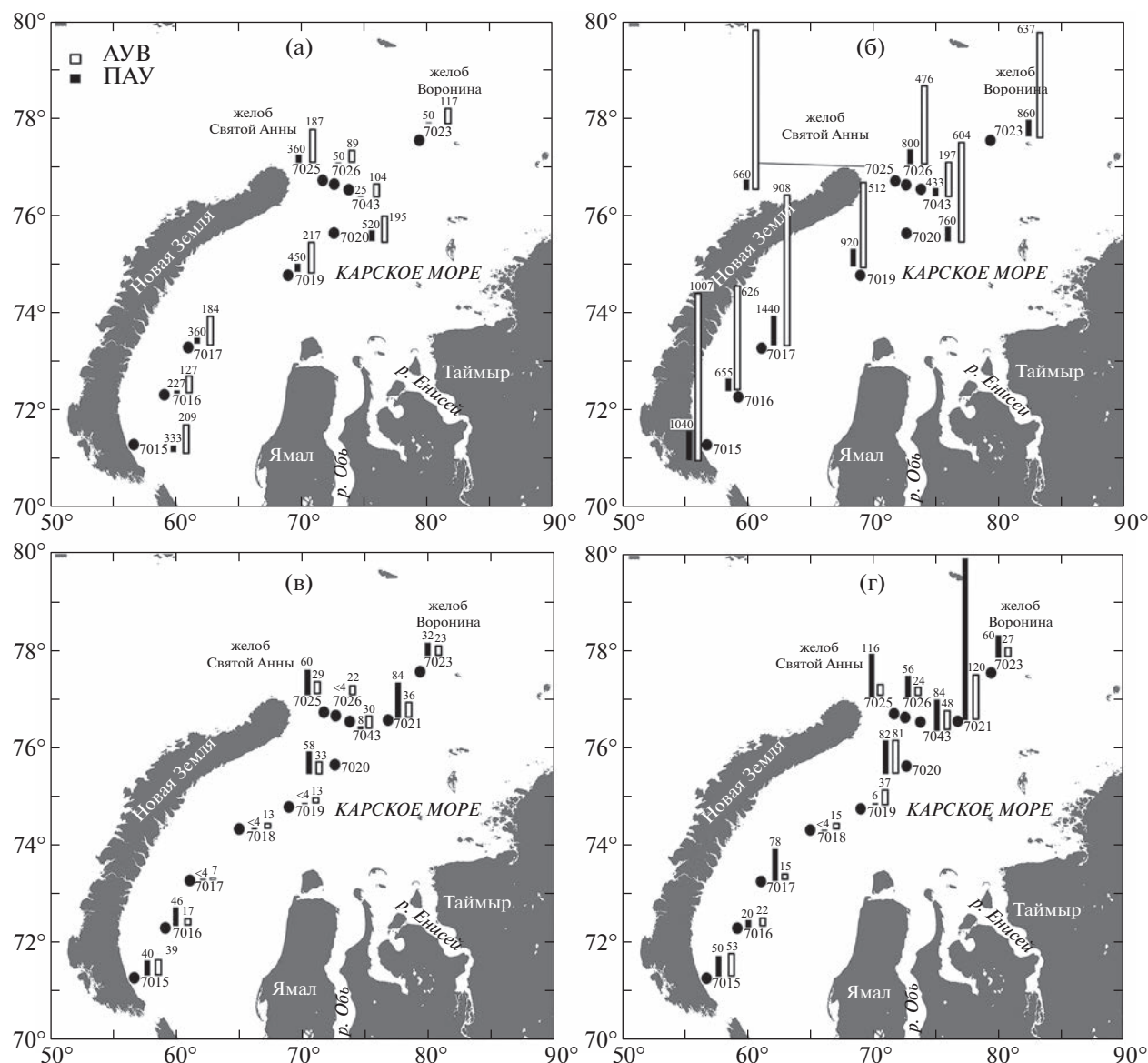


Рис. 1. Распределение АУВ (мкг/л) и ПАУ (нг/л) в растворенной (а, в) и взвешенной (б, г) формах в ПМС (а и б) и в поверхностных водах (в, г) в Карском море.

ных объектах, а пирен образуется при сжигании топлива [2, 10–12].

Подводя итог полученных результатов, необходимо отметить, что изучение УВ в ПМС в Карском море проводили впервые. ПМС, существующий на границе атмосферы и гидросферы и занимающий 70% земной поверхности [3, 6], обладает свойствами, отличающими его от поверхностных вод. Силы поверхностного натяжения создают физически стабильный микрослой, но он подвержен большим изменениям окружающей среды и климата, чем толщина воды [5, 6]. В условиях сильного ветра и волнения ПМС разрушается, превращаясь из непрерывной квазидвумерной структуры в объемные дисперсии типа

морской пены и воздушно-капельной дисперсии [3], поэтому этот слой рекомендовано отбирать при волнении меньше 3 баллов [8].

Антропогенные загрязнения, и прежде всего нефтяные, накапливаются вблизи морской поверхности [4, 13, 14]. Благодаря своему уникальному химическому составу, ПМС представляет собой с одной стороны сорбент, а с другой – источник загрязняющих веществ [5, 6]. Просмотр проб фильтрационной взвеси под электронным сканирующим микроскопом показал, что агрегаты взвеси из ПМС были более крупными по сравнению с поверхностными водами, достигая 300–400 мкм, а иногда даже более. Связано это не только с тем, что в ПМС формируется особое со-

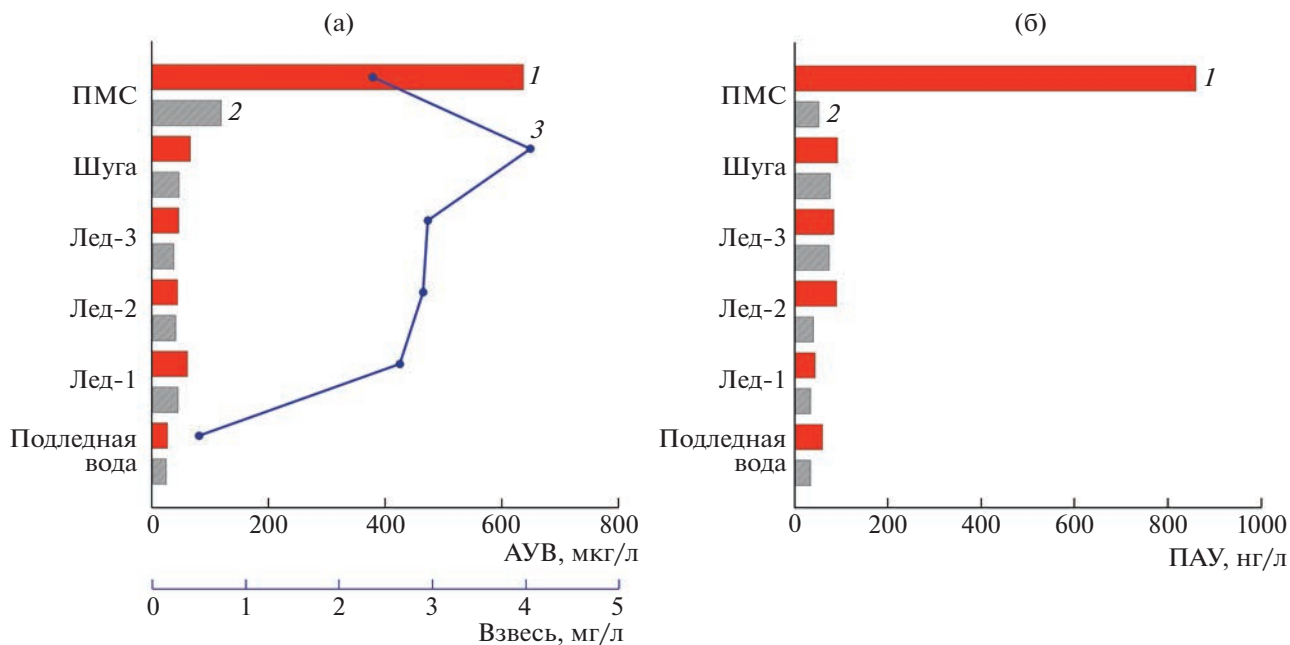


Рис. 2. Распределение АУВ (а) и ПАУ (б) во взвеси – 1, в растворенной форме – 2 и самой взвеси – 3 в разных объектах на ст. 7023.

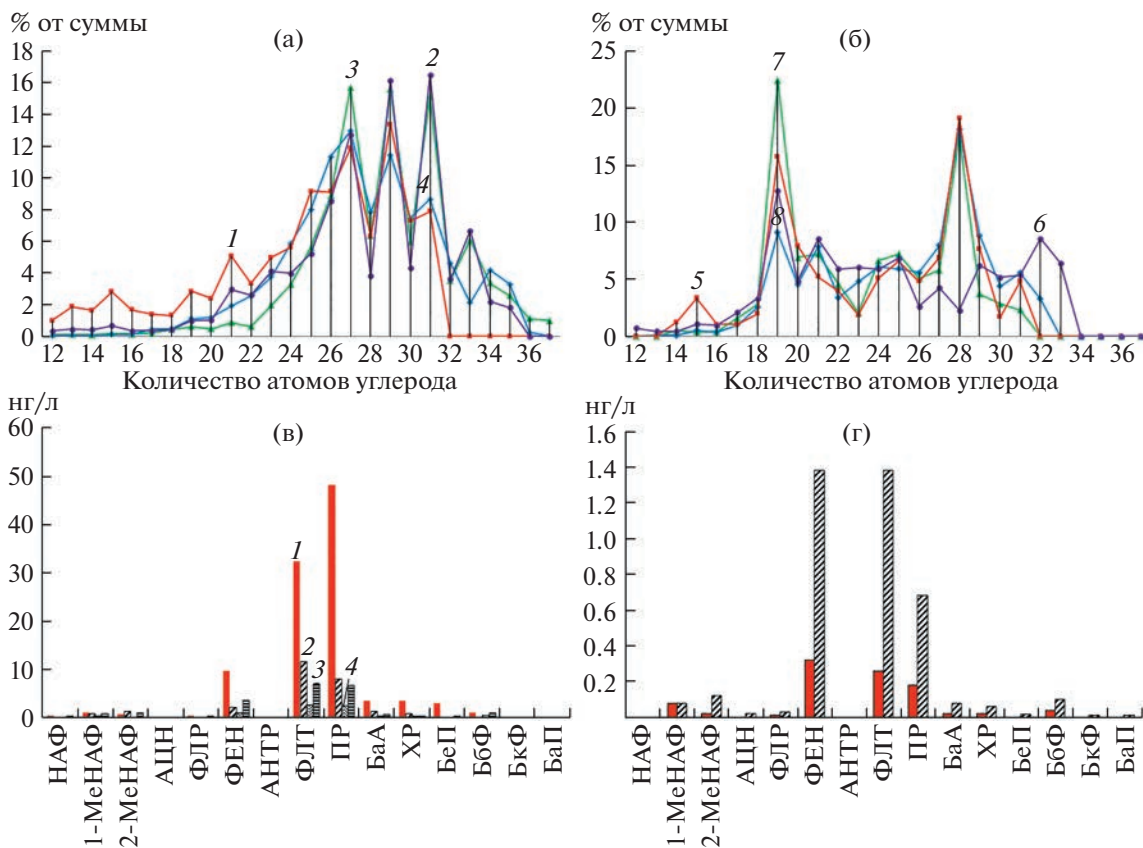


Рис. 3. Состав алканов на станциях 7021 (а) и 7026 (б); 1, 2 – лед в растворенной и взвешенной формах; 3, 4 – поверхностная вода в растворенной и взвешенной формах; 5, 6 – ПМС в растворенной форме и во взвеси; 7, 8 – поверхностная вода в растворенной и форме и во взвеси; состав ПАУ (в, г), определенный методом ВЭЖХ: ПМС во взвеси – 1, ст. 7015, 2 – ст. 7017, 3 – ст. 7025; ПМС в растворенной форме, ст. 7025 – 4, ст. 7023, шуга во взвеси – 5, лед-3 в растворенной форме – 6.

общество микроорганизмов – нейстон [5, 13], но этот слой, кроме того, обогащен микропланктоном, бактериями, тонкими обломками минералов и скелетами планктона. Увеличение концентраций УВ здесь происходит не только за счет механического концентрирования взвеси, но и за счет интенсивного развития микропланктона, их синтезирующего. Все это приводит к более высоким концентрациям УВ в ПМС по сравнению со льдом. Аккумуляция УВ наблюдается во взвеси, где содержание АУВ в ПМС в Карском море было почти в 4 раза выше, чем в растворенной форме (в среднем 621 и 158 мкг/л соответственно), а по сравнению с взвесью поверхностных вод – почти в 22 раза выше.

Тем не менее состав алканов, в основном, свидетельствовал о незначительных автохтонных процессах в этом слое. Это заключение подтвердили также данные, полученные нами в августе 2020 г. в северной части Баренцева моря (80 рейс НИС “Академик Мстислав Келдыш”), где были отобраны пробы ПМС и тающего льда. В составе алканов в этих объектах доминировали высокомолекулярные гомологи.

В Карском море иной состав алканов установлен в ПМС на ст. 7026, во фронтальной зоне в районе желоба Св. Анны. Ранее в зоне температурно-соленосного фронта в этом районе содержание АУВ увеличивалось в растворенной форме в 4 (до 40 мкг/л), а во взвешенной в 11 раз (80 мкг/л) и соизмеримо с величиной ПДК для нефтяных УВ (50 мкг) [15]. Рост концентраций здесь обусловлен естественными природными процессами, так как происходил в области высоких градиентов температуры между арктическими водами и водами, опресненными материковым стоком, и маркировались также высокими градиентами концентраций хлорофилла, растворенного органического вещества и взвеси [15, 16]. При этом было отмечено, что положение фронтальных зон значительно меняется от года к году и предположительно связано с влиянием интенсивных ветровых событий.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят начальника 83 рейса нис “Академик Мстислав Келдыш” М.В. Флинта за поддержку работы, В.Ю. Калгина – за помощь в отборе ПМС, Н.А. Беляева – за отбор пробы шуги, И.Н. Суханову – за интерпретацию проб, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа.

#### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке задания Министерства науки и высшего образования РФ тема № FMWE-2021-0006; обобщение материала –

при финансовой поддержке Российского научного фонда: проект № 19-17-00234-П.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Конторович В.А., Конторович А.Э.* Геологическое строение и перспективы нефтегазоносности шельфа Карского моря // ДАН. 2019. Т. 489. № 3. С. 272–276.
2. AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme). 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: 2007. AMAP. 87 p.
3. *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.
4. *Немировская И.А.* Углеводороды в океане (снег–лед–вода–взвесь–донные осадки) М.: Науч. мир, 2004. 328 с.
5. *Wurl O., Ekau W., Landing W.M., Zappa Ch.J.* Sea surface microlayer in a changing ocean – A perspective // Elem. Sci. Anth. 2017. 5. 31. <https://doi.org/10.1525/elementa.228>
6. *Hardy J.T.* The Sea surface microlayer: biology, chemistry and anthropogenic enrichment // Prog. Oceanog. 1982. V. 1. 11. P. 307–328.
7. *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. <https://doi.org/10.3390/atmos11090928>
8. Справочники и руководства. МОК/ВМО. Париж. Юнеско, 1985. № 15. 12 с.
9. Справочники и руководства. МОК/ВМО. Париж. Юнеско, 1984. № 13. 34 с.
10. *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.
11. AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme): Chemicals of Emerging Arctic Concern. (2016). Oslo: AMAP. 2017. 353 p.
12. *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.
13. *Израэль Ю.А., Цыбань А.В.* Антропогенная экология океана. М.: Флинта: Наука, 2009. 532 с.
14. *Cunliffe M., Murrell J.C.* The sea-surface microlayer is a gelatinous biofilm // The ISME Journal. 2009. 3. 1001–1003. <https://doi.org/10.1038/ismej.2009.69>
15. *Немировская И.А.* Изменчивость концентраций и состава углеводородов во фронтальных зонах Карского моря // Океанология. 2015. Т. 55. № 4. С. 497–507.

16. Завьялов П.О., Ижицкий А.С., Осадчиев А.А. и др.  
Структура термохалинных и биооптических полей

на поверхности Карского моря в сентябре 2011 г. // Океанология. 2015. Т. 55. № 4. С. 514–525.

## HYDROCARBONS IN THE SURFACE MICROLAYER AND ICE OF THE KARA SEA

I. A. Nemirovskaya<sup>a,#</sup> and A. V. Khramtsova<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

<sup>#</sup>*E-mail: nemir44@mail.ru*

Presented by Academician of the RAS M.V. Flint August 22, 2022

Concentrations and composition of hydrocarbons – HCs (aliphatic – AHCs and polycyclic aromatic hydrocarbons – PAHs) in the Kara Sea (cruise 83 of the R/V Academic Mstislav Keldysh, June 2021) in the sea surface microlayer – SML (about 300  $\mu\text{m}$  thick), ice and surface waters were defined. The concentration of AHCs in SML occurs in suspended particulate matter (SPM), where their content varied in the range of 197–1051  $\mu\text{g/l}$ , on average 621 and was almost 4 times higher than in the dissolved form: 89–270, on average 158  $\mu\text{g/l}$ , and according to compared with the suspended form of surface waters – almost 22 times higher (on average 33  $\mu\text{g/l}$ ). The accumulation of organic compounds also occurs in ice, but to a lesser extent than in the SML. According to the composition of alkanes, the influence of autochthonous processes on the formation of AHCs in surface microlayer and melting ice is mostly insignificant, and this distinguishes their behavior from the ice that forms. The content of PAHs in surface microlayer in SPM was also 4.8 times higher on average than in the dissolved form. Despite the different sources of these hydrocarbon classes, for all samples taken, a dependence was observed in the distribution of AHCs and PAHs in SPM ( $r = 0.79$ ,  $n = 52$ , at  $p < 0.01$ ). In the composition of PAHs, according to the markers, the influence of combustion products of marine fuel is traced, since, in addition to phenanthrene, fluoranthene and pyrene dominated in all samples.

*Keywords:* Kara Sea, sea-surface microlayer, melting ice, aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons, alkanes