

4.3.3. НЕФТЯНОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

4.3.3.1. ИСТОЧНИКИ И МАСШТАБЫ ПОСТУПЛЕНИЯ НЕФТИ В МОРЯ РОССИЙСКОЙ АРКТИКИ

Антропогенные источники углеводородов

Природные источники углеводородов

Углеводороды продуктов горения

Природное просачивание углеводородов

4.3.3.2. СОСТАВ НЕФТИ И ЕЕ ПОВЕДЕНИЕ В МОРЕ

Состав нефти, методы анализа

Формы миграции нефти

Поведение нефти при наличии снежно-ледяного покрова

Модельные эксперименты с нефтью при наличии снежно-ледяного покрова

4.3.3.3. Содержание и распределение нефти в экосистемах морей Арктики

Содержание и состав углеводородов в снежно-ледяном покрове Арктики

Характерные уровни углеводородов в морях Арктики (морская вода и донные осадки)

4.3.3.4. ВОЗДЕЙСТВИЕ ДОБЫЧИ НЕФТИ И ГАЗА НА ФЛОРУ И ФАУНУ АРКТИЧЕСКИХ МОРЕЙ

Общие черты и механизмы действия нефти на морские организмы

Уязвимость Арктических экосистем. Экологически значимые и нуждающиеся в сохранении популяции

4.3.3.5. Заключение

4.3.3.6. Литература

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время российская Арктика становится основным ресурсным регионом [Глобальная война за Арктику, 2008], так как здесь сосредоточены главные запасы всех полезных ископаемых России. Континентальный арктический шельф России, площадь которого составляет 6,2 млн. км² (>20% суммарной площади шельфа Мирового океана), является главным резервом топливно-энергетического сырья России в XXI веке. Начальные извлекаемые ресурсы нефти и газа континентального шельфа России, в пересчете на нефть, сейчас оцениваются в диапазоне от 90 до 100 млрд. тонн, что

соответствует 20-25% общемировых запасов углеводородов (УВ). Доля начальных суммарных ресурсов УВ континентального шельфа в России составляет: 33% газа, более 22% конденсата, 12% нефти. При этом моря арктического континентального шельфа содержат в своих недрах основную (почти 80%) долю начальных суммарных ресурсов УВ всего российского шельфа (рис. 4.3.3.1).

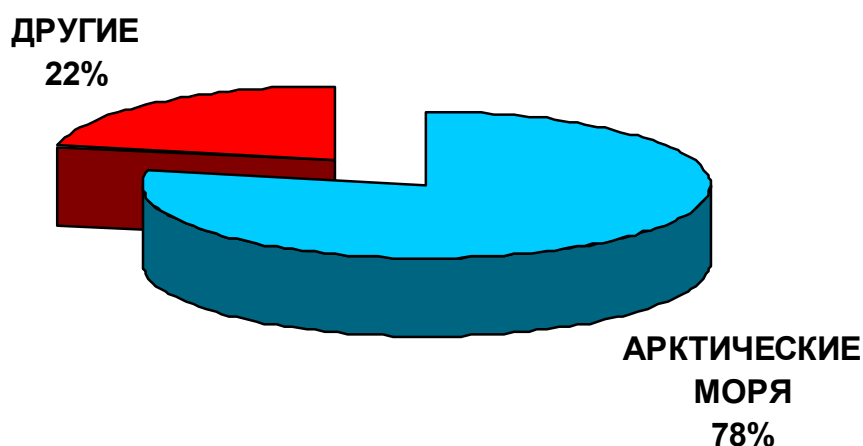


Рис. 4.3.3.2.1. Доля арктических морей в начальных суммарных ресурсах углеводородов континентального шельфа Российской Федерации.

Несмотря на явно недостаточную степень геолого-геофизической изученности российского арктического шельфа, несопоставимую с изученностью перспективных районов континентальных шельфов зарубежных стран, к настоящему времени раскрыта его общая геологическая структура, выявлены основные нефтегазоносные провинции и области, очерчены их границы, определена общая мощность осадочного чехла, оценены начальные извлекаемые ресурсы УВ. Установлено, что средняя плотность начальных извлекаемых ресурсов составляет 20-25 тыс.т/км².

Одним из главных достижений нефтегазопоисковых работ прошедшего этапа является открытие крупнейшей нефтегазоносной мегапровинции на западно-арктическом шельфе. Работами последних лет в ее составе выделены Западно-Баренцевская, Восточно-Баренцевская нефтегазоносные провинции и Северо-Карская самостоятельная перспективная нефтегазоносная область. Возможности западно-арктического шельфа еще далеко не исчерпаны. Нефтегазопоисковые работы были приостановлены на этапе, когда в 9 из 16 возможно нефтегазоносных областей не было пробурено ни одной глубокой скважины. Тем не менее, уже очевидно, что Баренцевоморский регион, как и южная часть Карского моря (акваториальное продолжение Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции) обладают огромным нефтегазовым потенциалом и представляют значительный интерес для инвесторов как отечественных, так и зарубежных.

На акватории Баренцева моря к настоящему времени открыто одиннадцать месторождений нефти и газа, из них одно уникальное (Штокмановское), семь крупных (Ледовое, Лудловское, Мурманское, Долгинское, Приразломное, Медыньское-море и Северо-Гуляевское), два средних (Поморское и Северо-Кильдинское) и одно мелкое - Варандей-море. Среди перечисленных месторождений - четыре газовых, два газоконденсатных, четыре нефтяных и одно газонефтяное. На шельфе Карского моря открыты два газоконденсатных месторождения – Русановское и Ленинградское. Оба они относятся к числу уникальных.

Открытие новых месторождений в последние годы в целом не изменило картину распределения запасов на шельфах морей России (рис. 4.3.3.2). На базе уже выявленных месторождений и будущих открытий на шельфах Печорского и Баренцева морей к 2020 г. добычу нефти предполагается довести до 30 млн. т нефти, а газа – до 130 млрд. м³ в год; на шельфе и в губах и заливах Карского моря – до 14 млн. т нефти и 37 млрд. м³ газа в год, а с учетом добычи в акваториях дальневосточных и южных морей, это составит до 1/4 части всего предполагаемого объема добычи нефти и 1/3 всего объема добычи газа в стране.

Таким образом, освоение топливно-энергетического потенциала континентального шельфа России, и прежде всего, его арктического сектора, призвано сыграть стабилизирующую роль в динамике добычи нефти и газа. Это компенсирует возможный спад уровней добычи, который прогнозируется рядом экспертов за счет выработанности континентальных месторождений в период 2010-2020 гг. Западно-арктический шельф входит в число приоритетов в развитии и в расширенном воспроизводстве минерально-сырьевой базы страны. Он обладает реальной перспективой преобразования в регион замещения нефтегазодобычи в период 2015-2020 гг., с формированием в его пределах и в прилегающих приморских регионах крупных добывающих центров.

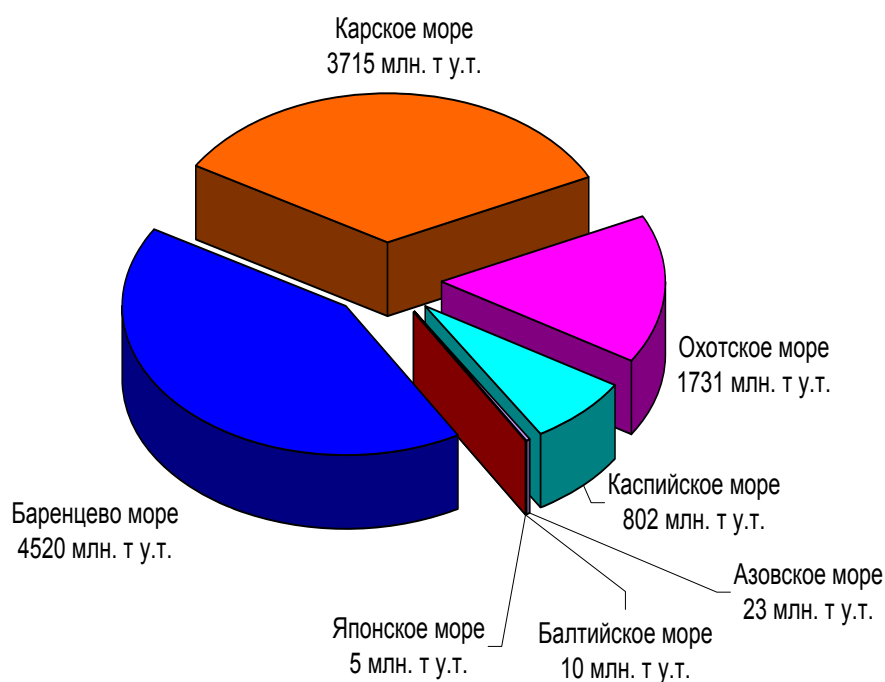


Рис. 4.3.3.2. Распределение запасов УВ континентального шельфа Российской Федерации по акваториям морей по состоянию на 01.01.2004 г.

Увеличение объемов добычи, производства и транспортировки полезных ископаемых несомненно, приведут к возрастающей антропогенной нагрузке на окружающую среду.

Нефть и нефтепродукты относятся к числу наиболее распространенным загрязняющим веществам морской среды, комплексные исследования которых находится в фокусе внимания во многих странах и на международном уровне [АМОР, 2007; NRS, 2003 и др.]. Несмотря на многочисленные работы по этой проблеме в настоящее время нет единого мнения по оценке влияния нефтяных загрязняющих веществ на экосистемы арктических морей. В документах международных проектов экологического мониторинга состояния морей Арктики отмечается, с одной стороны, «относительная чистота арктической среды» по сравнению с другими регионами мира и, с другой стороны, «острые локальные и региональные проблемы», связанные с освоением нефтегазовых месторождений на шельфе российских морей Арктики [АМОР, 2007].

Для разработки эффективных мер по борьбе с загрязнением Арктики нефтепродуктами необходимо определить их источники, физико-химические и механические свойства, пространственное распространение и глубину проникновения. До сих пор не систематизированы результаты наблюдений за токсичностью загрязняющих веществ и длительностью их воздействия на биоту. Кроме того, необходимо учитывать,

что распространение антропогенных УВ происходит на существующем в природе устойчивом биогеохимическом фоне. Без изучения фоновых углеводородных концентраций невозможно выделить их антропогенную составляющую. Если для ксенобиотиков, таких как пестициды, эти концентрации равны нулю, то для нефтяных УВ дело обстоит сложнее. При определении загрязненности ими морских вод необходимо знать их природные доантропогенные уровни. Особенно важны исследования геохимических барьерных зон, где наиболее интенсивно идут процессы рассеивания и концентрирования различных соединений. Определение современного биогенного фона и принципа разделения естественной и антропогенной составляющих становится важнейшей задачей, как при мониторинговых исследованиях, так и при определении экологического состояния отдельных морских акваторий. При таком подходе представляется возможным получить достаточно объективное представление о нефти как о токсическом факторе в морской среде, а также о реальных и потенциально возможных биологических последствиях нефтяного загрязнения арктических морей России.

4.3.3.1. ИСТОЧНИКИ И МАСШТАБЫ ПОСТУПЛЕНИЯ НЕФТИ В МОРЯ РОССИЙСКОЙ АРКТИКИ

УВ - постоянные компоненты органического вещества, независимо от форм его нахождения, в том числе и ископаемого топлива. Согласно проведенной классификации Экспертной группы по различным аспектам загрязнения морской среды [GESAMP, 1993], к основным источникам УВ относятся:

- Современный биосинтез организмами;
- Нефть (сырая нефть и ее компоненты), а также поступающая:
 - а) при транспортировке, включающие нормальные транспортные операции, операции в доках, катастрофы на танкерах и т.д.;
 - б) при выносе с суши - бытовые, муниципальные и промышленные стоки;
 - в) из природных источников, таких как морские высачивания и эрозия.
- 3. Пирогенные процессы.

АНТРОПОГЕННЫЕ ИСТОЧНИКИ

Анализ опубликованных экспертных оценок и данных официальной статистики показал [NAS, 2003], что количество антропогенных УВ, поступающих из всех источников, составляет 1.3 млн. т. в год, при возможном интервале от 0.47 до 8.4 млн. т. в год (табл. 4.3.3.1.1). Множественность источников загрязнения и не заинтересованность

виновников сброса нефти в тщательности статистики создает определенные трудности в подобных расчетах. Разброс величин поступлений может также возникать из-за неопределенности в случае природных источников нефти, атмосферных поступлений и с речным стоком.

Для полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) важнейшую роль играют процессы атмосферного переноса и выпадения. Аналогичные данные, приведенные в последние годы экспертами ООН [GESAMP, 2007] и относящиеся только к морским источникам поступления нефти в моря за период с 1988 по 1997 гг. показывают некоторое расхождение между этими оценками, так как использованы разные базы статистических данных и разные методологии оценок.

Таблица 4.3.3.1.1

Источники и объемы поступления нефти в морскую среду из различных источников (NAS, 2003)

Источники поступления	Наиболее вероятный средний объем поступления, тыс.т/год	Доля среднего годового объема, %
Поступление нефти с морского дна (сипы)	600 (200-2000)*	46
Добыча нефти в море:	38 (20-62)*	5
Платформы (бурение, аварии, утечки)	0.9	
Атмосферные выбросы и выпадения	1.3	
Сброс пластовых вод	36	
Транспортировка нефти:	150(120-260)*	12
аварии танкеров	100	
штатные танкерные операции	36	
аварии на трубопроводах	12	
аварии на береговых терминалах	4.9	
атмосферные выбросы и выпадения	0.4	
Потребление нефти:	480 (130-6000)*	37
береговые источники (речной сток и др.)	140	
аварии судов (не танкеров)	7.1	
штатные операции и сбросы с судов**	270	
атмосферные выбросы и выпадения	52	
выбросы авиационного топлива	7.5	
Всего	1300 (470-8300)*	100

- В скобках указан разброс известных оценок.
- **Для судов более 100 регистрационных тонн.

Поступление нефти из антропогенных источников, начиная с 1973 г. (6.1 млн.т) уменьшается (**рис. 4.3.3.1.1**), и даже с 1990 г. уменьшилось почти в 2 раза: с 2350 до 1300 тыс. т/год.

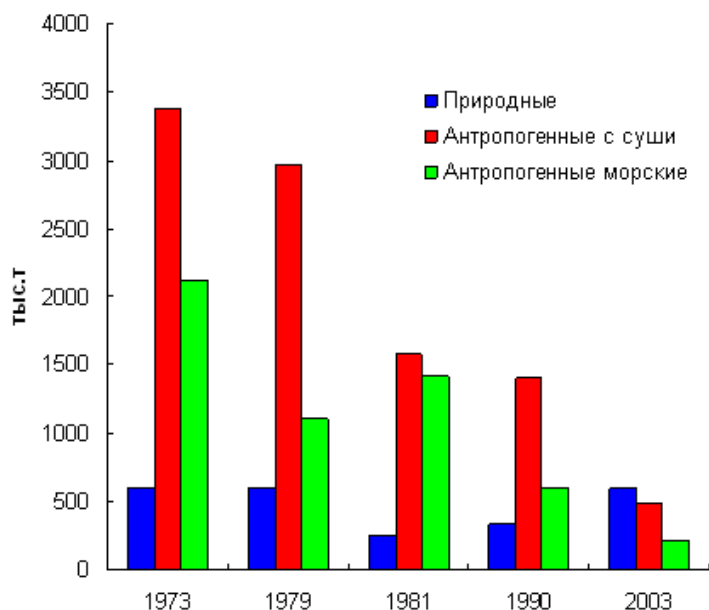


Рис. 4.3.3.1.1. Поступление нефтяных УВ в разные годы [Немировская, 2004; GESAMP, 1993; NAS, 2003]

При этом 37% попадает в морскую среду при "нормальных" безаварийных ситуациях, вследствие экологического несовершенства современных технологий переработки нефти с бытовыми, речными и промышленными стоками. Основной поток поступающих таким образом загрязнений зависит от индустриализации побережья, численности населения, развития судоходства, освоенности шельфа.

Благодаря атмосферному переносу в морские воды попадает около 5% от суммарного количества УВ (**таблица 4.3.3.1.1**). В атмосфере содержится сравнительно небольшое количество загрязняющих веществ по сравнению с их суммарным содержанием в почвах, донных отложениях и воде. Однако быстрое перемещение воздуха делает его важным каналом доставки контаминатов на морскую поверхность. Любой химически устойчивый переносимый ветром материал перемещается в пределах атмосферы в процессе движения воздушных масс и в соответствии с погодными условиями.

Аварийные разливы (глобальная ситуация)

Вопреки распространенному мнению, аварийные разливы не являются главным источником нефтяного загрязнения Мирового океана (**табл. 4.3.3.1.1; рис. 4.3.3.1.2**).

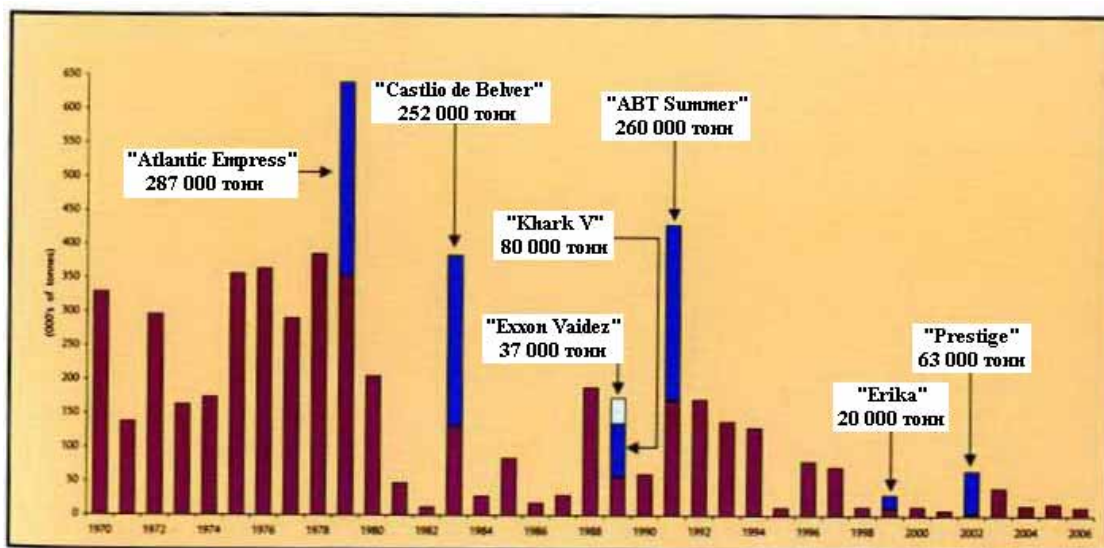


Рис. 4.3.3.1.2. Количество нефтепродуктов поступивших в океан из разных источников (синим цветом показан вклад аварийных разливов) [ИТОРФ, 2007].

Их вклад по последним оценкам составляет от 9 до 13% от общего глобального потока нефти в морскую среду [GESAMP, 2007; NAS, 2003]. В частности, экстраординарные события в результате Ирано-Иракской войны 1983-1988 г.г. привели к тому, что в воды Персидского залива было слито около 1 млн. т нефти, а в атмосферу поступило около 70 млн. т нефтепродуктов. Во время аварии танкера «Престиж» в воды Восточной Атлантике попало 63000 т нефти. Этот поток превысил среднюю суммарную величину от всех нефтяных источников. Можно напомнить также об аварийном разливе около 100 тыс. т нефти на территории Республики Коми в России в 1984 г. с загрязнением бассейна Печоры и Печорской губы. Отсюда скачкообразный характер статистики разливов нефти от года к году (рис. 4.3.3.1.2). Однако общая тенденция уменьшения количества поступлений нефтяных УВ, связанных с аварийными разливами танкеров, сохраняется, причем на фоне увеличения объемов перевозимой по морю нефти [GESAMP, 1993]. В тоже время необходимо отметить, что катастрофические инциденты с разливами более 30 тыс. т нефти происходят довольно редко и не существует прямой связи между количеством разлитой нефти и тяжестью экологических последствий. Все зависит от конкретной ситуации, в которой произошел разлив, а также от свойств самого разлившегося нефтепродукта [Owens, Taylor, 2009].

Таблица 4.3.3.1.2.

Сводные данные об источниках и объемах поступления нефти в морскую среду в результате всех видов деятельности в море [NAS, 2003]

Источники поступления нефти в морскую среду	Мощность источника поступления т/год	
	Общее поступление	Аварийные разливы
Суда всех типов, включая	457 000	163 000

танкеры		
Разведка и добыча нефти в море	20 000	6000
Подводные трубопроводы	2 800	2800
Береговые объекты*	115 000	2 400
Маломерные суда прибрежного плавания	53 000	-**
Природные потоки с морского дна	600 000	-
Неизвестные источники	200	-
Всего	1245200	169 000

*Нефтяные терминалы, порты, нефтеперерабатывающие предприятия, хранилища нефти и др.; ** нет данных

Если рассматривать транспортировку нефти в море танкерами и трубопроводами, то суммарный их вклад в загрязнении морской среды составляет в среднем около 20%. Это почти в 5 раз меньше, чем вклад от всех других источников.

Вклад от аварийных утечек при бурении и эксплуатации скважин минимален (менее 0.2%) [Патин, 2009]. Потери при авариях в процессе работ на береговых терминалах и при перекачке нефти по подводным трубопроводам составляет соответственно 5 и 10%. Основные потери нефти связаны с аварийными разливами при танкерных перевозках (около 85% от общих объемов при добыче и транспортировке нефти в море). Однако количество нефти, поступивший из этого источника, в последние годы значительно уменьшилось (рис. 4.3.3.1.3).

Наиболее вероятны и чаще возникают относительно небольшие и быстро ликвидируемые утечки нефти. Из 10 тыс. зарегистрированных к 2003 г. нефтяных разливов в море 85% составляют разливы менее 7 т [ГОРФ, 2004]. В тоже время эти небольшие разливы в районах нефтедобычи и транспортировки нефти создают устойчивое загрязнение в виде радужных пленок.

При разведке и добыче углеводородного сырья основными видами загрязнения являются аварийные выбросы буровых и тампонажных растворов, самого углеводородного сырья, несанкционированный сброс пластовых вод, шламов и случайные мелкие утечки. Взмучивание донного осадка и замутнение воды при бурении скважин (под направление) так же является загрязнением среды, но носит кратковременный характер. Наиболее опасны аварийные ситуации, хотя такие случаи встречаются редко. Потенциальными источниками в данных ситуациях будут системы приготовления и циркуляции буровых растворов и жидких химических реагентов; блоки хранения сыпучих и горюче-смазочных материалов. При авариях с образованием фонтанов и грифонов неизбежно загрязнение больших акваторий нефтяными УВ. Загрязнение вод может

произойти при испытании эксплуатационной колонны на герметичность, при испытании оборудования устья скважины, при демонтаже оборудования и пр. [Научно-методические..., 1997]. На акваториях с ледовым режимом, к которым относятся практически все месторождения Баренцева и Карского морей, возникает риск разрушения платформы ледовым полем.

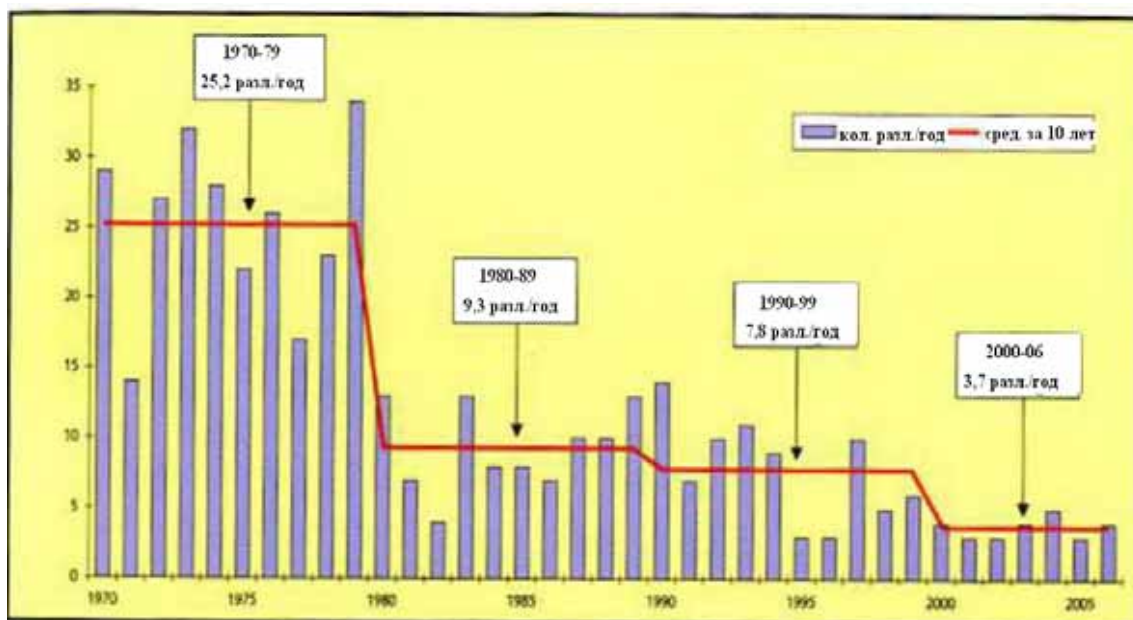


Рис. 4.3.3.1.3. Количество нефтяных разливов и среднее за 10 лет [ИТОРФ, 2007].

В качестве точечного долговременного источника загрязняющих веществ можно рассматривать энергетическую установку буровой платформы, сжигающей топливо и попутный газ. Потенциальными источниками подобного вида загрязнений являются перспективные для промышленной разработки месторождения нефти и газоконденсата на шельфе Баренцева и Карского морей, карта-схема которых представлена на **рис. 4.3.3.1.4**. В зависимости от технического решения каждого проекта, разработка месторождения осуществляется с помощью одной или нескольких буровых платформ, на каждой из которых будет проводиться бурение до 9-12 скважин с темпом 4-5 скважин в год.

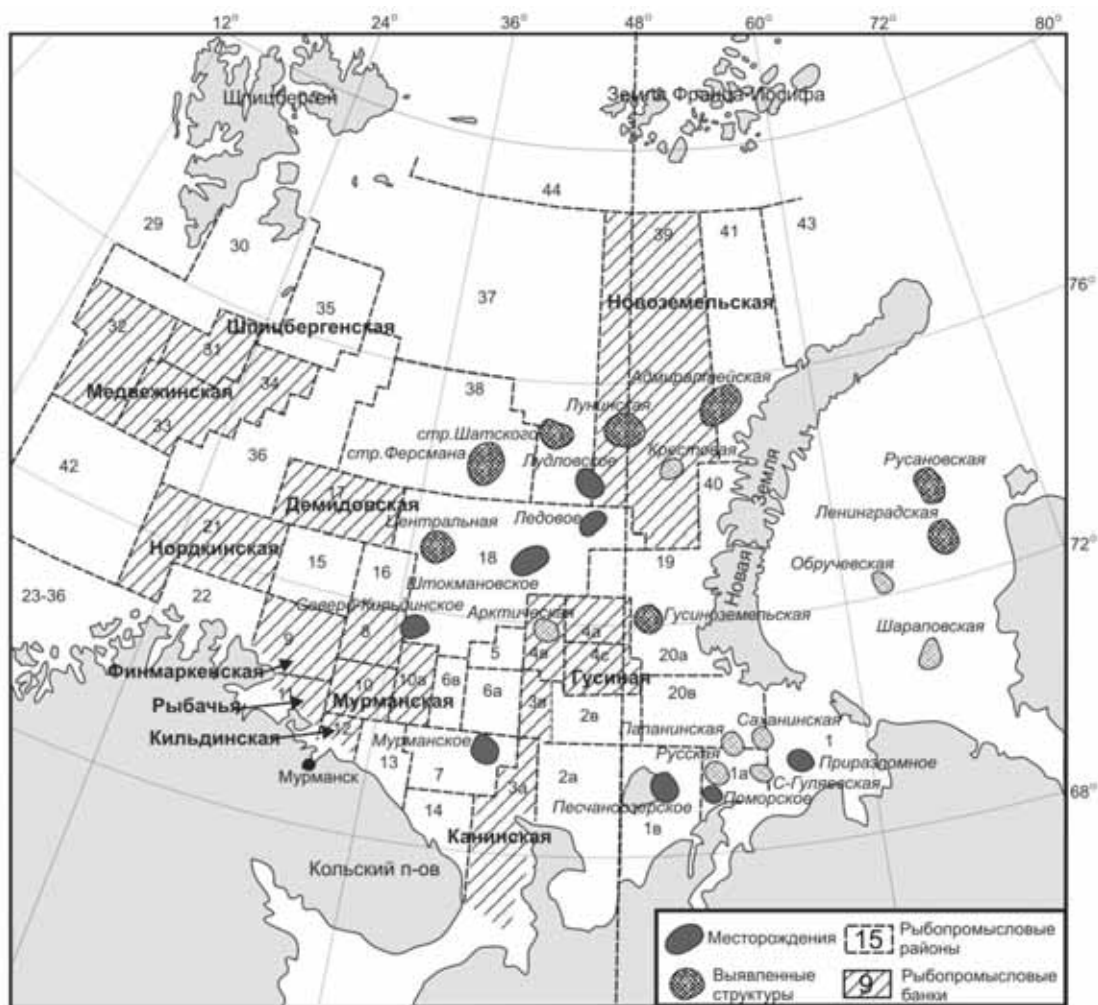


Рис. 4.3.3.1.4. Расположение нефтяных и газовых месторождений и рыбопромысловых районов в Баренцевом и Карском морях [Научно-методические..., 1997].

Какие-либо абсолютные величины, соотношения и тем более – балансовые оценки поступления нефти из разных источников в моря российской Арктики до сих пор отсутствуют. Вместе с тем, если учесть распределения «горячих точек» и импактных зон в Арктике, то основные каналы нефтяного загрязнения арктических морей становятся вполне очевидными. Их можно разделить в первом приближении на три основные группы [Патин, 2009]:

1. Прямое поступление нефти и нефтепродуктов в морскую среду в составе промышленных, городских, судовых и других сточных вод и отходов с береговых источников (портовые города, терминалы, гавани, поселки и др.).
2. Вынос в море с речным стоком загрязняющих веществ (включая нефть и нефтепродукты), аккумулированных на обширных водосборных бассейнах Западной Арктики и Сибири.

3. Атмосферный перенос и выпадение на морскую поверхность пирогенных АУВ и ПАУ, присутствующих в аэрозолях в результате неполного сгорания нефти, нефтепродуктов, угля и других видов ископаемого топлива.

Ясно, что абсолютные величины и относительный вклад каждого из этих каналов в суммарное поступление нефти и нефтяных углеводородов в разные морские регионы Арктики будут существенно различаться. Например, для заливов Баренцева и Белого морей основным источником нефтяного загрязнения являются промышленные, городские и другие стоки с индустриально развитых прибрежных территорий Западной Арктики. Именно поэтому нефтяные углеводороды отнесены к числу приоритетных загрязнителей в водах Кольского, Кандалакшского, Онежского, Двинского, Мензенского и Печорского заливов [Evseev et al., 2000]. Здесь регулярно фиксируются повышенные уровни содержания нефти [Status Report, 1997; Матишов и др., 1997; Меньшиков, 2000], а экологическая ситуация в Кольском заливе оценивается как «кризисная» [Evseev et al., 2000; Матишов, 2004]. В 2002 г. в Кольский залив было сброшено 80 млн.м³ сточных вод, из них 73 млн.м³ без очистки [NEFCO, 2003].

Для морей Восточной Арктики решающий вклад в суммарное поступление нефтяных УВ, несомненно, принадлежит речному стоку. Это относится в первую очередь к рекам Обь и Енисей, которые отличаются максимальными объемами стока и повышенным нефтяным загрязнением. Как следует из данных табл. 4.3.3.1.3, среднее содержание нефтепродуктов в водах Оби и Енисея в 7-8 раз превышает принятый в России экологический норматив ПДК (0,05 мг/л). Простые расчеты показывают, что при таких концентрациях потоки нефти в составе речного стока могут исчисляться десятками и сотнями тысяч тонн в год. Аналогичные величины для северных рек России, полученные по результатам государственной системы наблюдения за загрязнением поверхностных вод, приводятся в известном международном документе [АМАР, 1998].

Такие оценки, несомненно, носят ориентировочный характер. Есть основания полагать, что они сильно завышены, поскольку основаны на измерениях содержания нефти в воде методом ИК-спектрофотометрии и отражают преимущественно присутствие в природных водах АУВ, значительная часть которых имеет природное происхождение.

Вместе с тем, сам факт масштабного нефтяного загрязнения водосборной территории Оби и Енисея, то есть почвенного покрова, грунтовых вод, водоемов и водотоков Западной Сибири, не вызывает сомнений. На протяжении многих лет в результате аварий на нефтепромыслах и трубопроводах здесь зарегистрированы сотни и тысячи нефтяных разливов. По разным оценкам [Яблоков, 1995; Патин, 1997; Evseev et al., 2000], от 1 до 3% от общих объемов добытой в Западной Сибири нефти поступило в

окружающую среду. Это составляет от 20 млн. т до 200 млн. т разлитой нефти, которая до сих пор остается главным фактором экологического неблагополучия в бассейнах Оби и Енисея и является, возможно, источником нефтяного загрязнения устьевых и эстуарных зон этих рек в Карском море [Государственный доклад, 2004]. Однако надо отметить, что вопрос о балансе нефтяных углеводородов, их распределении между сушей и морем и объемах выноса нефти в море с речным стоком в масштабе арктических морей и всего Арктического бассейна в целом остается до сих пор открытым.

Моря Восточной Арктики (море Лаптевых, Восточно-Сибирское и Чукотское), а также северная часть Берингова моря до сих пор находятся вне сферы прямого антропогенного воздействия. Основным каналом формирования слабого углеводородного загрязнения этих морей являются атмосферные выпадения пирогенных АУВ и ПАУ в составе аэрозолей, которые возникают в результате неполного сгорания нефти, нефтепродуктов, угля и других видов ископаемого топлива. К этому надо добавить сжигание попутных газов в многочисленных факелах на месторождениях нефти и газа в Западной Сибири. Их вклад в аэрозольное загрязнение арктической атмосферы пирогенными углеводородами очевиден, хотя количественно он пока не оценен [Лисицын, 2001].

По ориентировочной оценке [Романкевич, Ветров, 2001; Немировская, 2004], в органическом веществе аэрозолей в атмосфере арктических морей России содержится около 20% АУВ, а их поток на поверхность этих морей составляет 77 тыс.т/год. Этот же источник формирует в значительной мере фоновые уровни пирогенных ПАУ в открытых акваториях и ледовом покрове всех арктических морей. Как показано ниже, эти уровни не могут быть причиной каких-либо заметных биологических нарушений в морской среде Арктики. Надо учесть при этом, что основная часть органического вещества и АУВ в аэрозолях над Арктикой имеет природное (биогенное) происхождение [Лисицын, 2001]. Комплексные геохимические исследования содержания и состава ПАУ в районе Обской губы, Енисейского залива и шельфа Карского моря [Петрова, 2001] показали, что эта группа углеводородов также может иметь как природные, так и антропогенные компоненты.

Судоходство как источник нефтяного загрязнения Арктики может представлять определенную опасность лишь на акваториях, прилегающих к портам и трассам интенсивных морских перевозок (например, Кольский и Кандалакшский заливы), тогда как на основной части Арктики этот фактор пока не играет заметной роли. Поступление нефти в результате сброса льяльных вод с судов по трассе Северного морского пути

оценивается в 50-200 т за одну навигацию [Лебедева, 2001]. По другим оценкам [Status Report, 1997], этот вклад еще ниже – менее 1,5 т/год.

Наиболее серьезные экологические угрозы в арктических морях связаны с возможными нефтяными разливами [АМАР, 1998], в основном при транспортировке топлива.

Таблица 4.3.3.1.3.
Некоторые характеристики водного стока и нефтяного загрязнения арктических рек

Река	Площадь водосбора, 10 ⁴ км ²	Сток, км ³ /год	Концентрация нефти в воде*, мг/л	Вынос нефти в море, т/год
Печора	24,8	106		
Обь	243,0	385	0,35	125 000
Енисей	244,0	562	0,40	225 000
Лена	243,0	514	0,05	25 700
Индибирка	30,5	49	0,06	3 000
Колыма	36,1	70	0,03	2 100

* По данным: Evseev et al., 2000.

Транспортировка и перевалка нефти в Арктике

Потенциальная опасность загрязнения арктических акваторий связана также с перевалкой и транспортировкой нефти и нефтепродуктов. В настоящее время объемы морской транспортировки в Арктике невелики, но наблюдается перспектива их значительного роста, активизируется деятельность по разработки шельфовых месторождений нефти и газоконденсата. Источниками загрязнения становятся танкеры, рейдовые и береговые нефтеперегрузочные комплексы. Если перегрузочные комплексы стационарны и немногочисленны, то танкеры мобильны и статистика их перемещения по акватории российских арктических морей в литературе не освещается.

По данным мировой статистики аварийность танкеров дедвейтом более 10 тыс. т составляет около 2.4%, аварийность газозовов – 0.73 %. Наиболее частыми причинами аварий становятся посадки на мель и столкновения (около 75 %) и пожары грузовых емкостей [Волошин, 1987; Научно-методические..., 1997]. Риск аварий большегрузных танкеров с потенциальным объемом разлива 120 000 т очень мал. Расчет вероятности такой аварии по объему перевозок нефти вдоль побережья Норвегии за 2003 г. составил 1 случай в 2000 лет [Бамбуляк, Францен, 2005].

Норвегия активно добывает нефть на шельфах Норвежского и Северного морей. В 2002 г. Норвегией добыто 164 млн. т нефти и около 15 млн. т нефтепродуктов отправлено потребителям морским и наземным путем. Береговая служба Норвегии ведет

круглосуточное наблюдение аварийности при добыче и транспортировке нефти у своих берегов и отслеживает 500-600 случаев аварийных нефтяных разливов, которые незначительны по своим объемам. В 2003 г. суммарный объем разливов нефти и нефтепродуктов в море составил около 1800 м³, разливы с морских судов – около 200 м³; общий объем разливов на суше не превысил 450 м³ [Бамбуляк, Францен, 2005].

Считается, что в арктические воды при аварийных разливах и с постоянным загрязнением попадает 103-126 тыс. т сырой нефти в год [АМАР, 1998]. В частности, при аварии танкера «Эксон Валдез» в 1989 г. в морскую среду поступило 35 тыс. т нефти, а при прорыве трубопровода в Усинске в 1994 г. - 37-44 тыс.т. Основываясь на статистических данных с мест разливов, была рассчитана их вероятность за период нефтедобычи на конкретных месторождениях в Арктике по морю Бофорта и Чукотскому. При этом оказалось, что вероятность разливов в 1 тыс. баррелей нефти (160 м³) предположительно составит 58-99% (от 1 до 8-ми разливов в год), а число разливов 10 тыс. баррелей (1600 м³) будет составлять 0.3-2.5%. Эти теоретические расчеты не учитывали специфика Арктики - подводные выступы льда, нижние части айсбергов, бороздящие дно. Масштабы разливов могут увеличиться из-за трудностей по извлечению нефти при бурении. В условиях береговой зоны арктических морей наиболее опасными участками транспортировки становятся губы и фиорды, в которых и расположены порты и перегрузочные терминалы, где значительно возрастает интенсивность движения. Аварийную опасность усугубляют штормы, способные выбросить танкер или сухогрузное судно с запасом топлива на скалы. Аварийные разливы нефти на объектах и маршрутах нефтетранспортной системы в Баренцевом, Белом море оцениваются как относительно частые (вероятные) события (табл. 4.3.3.1.4). Использование двухкорпусных танкеров позволяет существенно снизить частоту и объем аварийных разливов. Столкновения и посадки на мель таких танкеров приводят к аварийным разливам не более чем в 20% случаев. Средняя величина разлива составляет не более 2 % от объема груза, а максимальная величина не превышает 20 % объема [Журавель, Мансуров, 2005].

Таблица 4.3.3.1.4

Оценка риска аварийных разливов нефти в Баренцевом море [Патин, 2009]

Характеристика разливов	Частота случаев/год	
	2005	2010
Оценка по грузообороту		
Разливы объемом 7 т и выше	$1.05 \cdot 10^{-2}$	$3.12 \cdot 10^{-2}$
Разливы объемом 700 т и выше	$2.21 \cdot 10^{-3}$	$6.55 \cdot 10^{-3}$
Оценка по объему вывоза нефти с учетом перевалки		
Разливы в море объемом более 153 м ³	$5.87 \cdot 10^{-2}$	$1.71 \cdot 10^{-1}$
Разливы в портах и на терминалах объемом более 153 м ³	$3.87 \cdot 10^{-2}$	$1.13 \cdot 10^{-1}$

Оценка по числу отгрузок в портах и на терминалах		
Разливы в портах и на терминалах объемом более 1 т	$9.40 \cdot 10^{-2}$	$2.28 \cdot 10^{-1}$
Разливы в портах и на терминалах объемом более 10 т	$1.88 \cdot 10^{-2}$	$4.56 \cdot 10^{-2}$
Разливы в портах и на терминалах объемом более 100 т	$3.58 \cdot 10^{-3}$	$8.86 \cdot 10^{-3}$

В период 2003-2004 гг. на перегрузочных комплексах и на путях морской транспортировки в Баренцевом и Белом морях зарегистрировано несколько аварий, часть из которых сопровождалась разливом нефти и нефтепродуктов. В январе 2003 г. произошел разлив мазута из прибрежного хранилища воинской части в поселке Глухое вблизи Архангельска. В Северную Двину попало 1100 т мазута. При аварийном разливе в Онежском заливе танкер класса река-море с грузом мазута на борту совершил навал на морской танкер во время швартовки и произошел разлив нефтепродуктов. В результате очистных мероприятий было собрано только 9 т из 54 т разлившегося нефтепродукта. Береговая линия была загрязнена на протяжении 40 километров. Было обнаружено много мертвых уток и тюленей, наблюдали и выбросы мертвой рыбы. В наибольшей степени было загрязнено побережье у поморской деревни Пурнема. В среднем на один километр загрязненной территории приходилось 10-12 уток, измазанных в мазуте (погибло не менее 300 птиц). Причиненный вред окружающей среде, в результате ее загрязнения оценили в 6 млн. 391 тыс. 600 рублей [Францен, Бамбуляк, 2004].

Шторм и сильный ветер представляют серьезную опасность для судов, особенно, находящихся возле берега. Поэтому большое количество затопленных или брошенных на берегу судов находится вдоль арктического побережья России. Некоторые из них потерпели бедствие вследствие штормовой погоды, другие были просто оставлены владельцами. Один из примеров, когда судно было выброшено на берег вследствие штормовой погоды – авария с сухогрузом «Степан Разин», произошедшая в октябре 2004 г. в Кольском заливе. Другая авария, случившаяся в сентябре 2004 года на Сахалине, связана с бельгийским судном «Cristoforo Colombo». Береговая черта у порта Холмск на юго-западе Сахалина была загрязнена толстым слоем мазута и дизтоплива. Объем аварийного разлива нефтепродуктов составил около 200 т, ущерб от разлива нефтепродуктов с аварийного судна превысил 57 миллионов рублей [Бамбуляк, Францен, 2005].

В январе 2004 г. на подходе к норвежскому порту Берген получило пробойну и перевернулось судно «Rocknes». Нефтью загрязнены прибрежная акватория и 45 км береговой линии. Операции по очистке были закончены лишь в июне, в море было собрано 140.5 т. нефти, на побережье – 85.5 т [Бамбуляк, Францен, 2005].

Произошло несколько аварий, не сопровождавшихся разливом нефти и нефтепродуктов. В частности в декабре 2004 г. английский танкер «Themsestern» получил повреждения при ударе о причал порта Экономия (Архангельск). В районе порта Амдерма в сентябре 2004 г. сел на мель в штормовую погоду танкер «Нефтерудовоз-42М», в танках которого находилось 2.5 тыс. т дизельного топлива. Однако в этом случае утечки горючего не произошло [Бамбуляк, Францен, 2005; BarentsObserver.com, Arkheco.ru; Dvinainform.ru, Arnews.ru].

Опасность загрязнения среды Арктики, в том числе морских акваторий, представляют также аварийные ситуации на сухопутных объектах – скважинах, трубопроводах, и речных судах. Часть нефтепродуктов из водосборного бассейна попадает в итоге в море с поверхностным стоком. В 2003 г. на территории Республики Коми произошло 24 аварийных ситуации на объектах нефтедобывающей и перерабатывающей промышленности, связанные с загрязнением водных объектов и земель. Наиболее масштабным был пролив из трубопровода, когда в р. Уса попало 800 т мазута [Бамбуляк, Францен, 2005]. В 2003 и 2004 гг. зарегистрированы аварийные разливы нефти на нефтепроводе Мусюшор-Сандивей (Ненецкий автономный округ - НАО), в результате оказались загрязненными реки Сандивей и Колва [Itar-Tass.com, Arnews.ru, Bellona.no]. В Ханты-Мансийском АО в 2003 г. зарегистрировано 2000 разливов, в результате которых в водоемы попало около 1000 т нефти, а в 2004 г - 2800 разливов [Бамбуляк, Францен, 2005], в 2007 г. - 12 происшествий и одна чрезвычайная ситуация, связанные с разливами нефтесодержащей жидкости [Бамбуляк, Францен, 2009].

География транспортировки УВ, включая сырую нефть и нефтепродукты, интенсивно расширяется в последние годы за счет освоения маршрутов, проложенных в арктических морях, и, в первую очередь, в Баренцевом, Белом и Карском. Сложившиеся к настоящему времени маршруты транспортировки нефти и нефтепродуктов к портам Белого и Баренцева морей представлены на **рисунках 4.3.3.1.5 - 4.3.3.1.7**. Очевидно, расположение этих терминалов совпадает с «горячими точками» в арктических морях. Морским путем нефть и нефтепродукты перевозятся не только на экспорт в страны Европы и Америки, но и для внутренних, российских потребителей в Арктике. На действующих в настоящее время терминалах перегружается и перевозится морским транспортом около 12 млн. т нефти и нефтепродуктов [Бамбуляк, Францен, 2009]. Основная часть нефти и жидкого топлива поставляется в порты для перевалки из внутренних регионов России.



Рис. 4.3.3.1.5. Расположение терминалов по отгрузке нефти и нефтепродуктов на экспорт. Точки на карте: (1) порт Тикси на берегу моря Лаптевых; (2) порт Дудинка на реке Енисей, (3) порт Диксон и (4) терминал в Обской губе Карского моря; (5) Варандейский терминал, (6) Приразломное месторождение, (7) терминал на острове Колгуев и (8) порт Индига в Печорском море; (9) терминал в Талаги возле Архангельска, (10) Северодвинск, (11) терминал в Онежском заливе и (12) порт Витино в Кандалакшском заливе Белого моря; (13) п.Териберка, (14) терминалы в Мурманске и Кольском заливе, (15) Печенгская губа, (16) терминал в Бёкфьорде возле Киркенеса и порт Вадсё, (17) терминал в Сарнесфьорде возле Нордкапа, (18) Квалсунд, острова Мелкёйа и Сёрёйа возле Хаммерфеста в западном Финнмарке и (19) месторождение Голиаф в Баренцевом море.

Непосредственно в баренцевоморском регионе нефть добывается в небольших количествах лишь на сухопутных месторождениях – на о. Колгуев (Песчаноозерское месторождение) и на 4-х месторождениях Тиманского берега (Варандейском, Торавейском, Тобойском и Мядсейском). Перспективная сырьевая база в европейской части Арктики связана, прежде всего, с Тимано-Печорской нефтегазоносной провинцией (НГП). К 2013 году добыча нефти на шельфе Печорского моря (Приразломный, Медынско-Варандейский, Колоколоморский, Поморский участки) может достичь 12.7 млн. т в год. Увеличиться и доля нефти, добываемой на сухопутных месторождениях Тимано-Печерской НГП и транспортируемой морским путем. Рост добычи нефтегазового сырья может сопровождаться дефицитом существующих транспортных мощностей. К 2010 г. объем нефти, отправляемой на рынок по морским путям в Арктике, может возрасти до 40 млн. т [Бамбуляк, Францен, 2009].

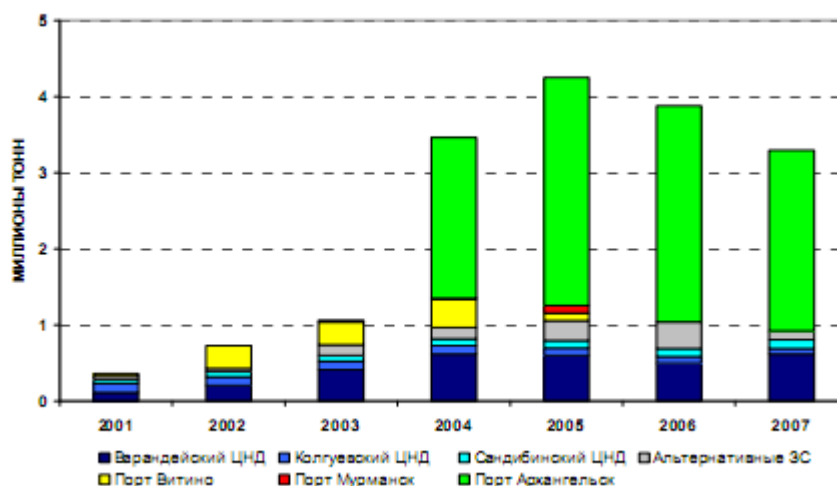


Рис. 4.3.3.1.6. Динамика поставок нефти на припортовые терминалы арктических морей в 2001-2008 г.г. [Бамбуляк, Францен, 2009]

Морские терминалы

Баренцево море

Песчано-Озерский терминал (о. Колгуев). Эксплуатация Песчано-Озерского месторождения нефти началась в 1986 г. Добытая из скважин на территории о. Колгуев нефть переваливается по схеме: трубопровод от месторождения – береговое нефтехранилище – подводный дюкер – танкер-транспортёр. Нефть отправляется танкерами дедвейтом 20 тыс. т сразу на экспорт или на РПК в Кольском заливе. В 2004 г. через терминал отгружено и перевезено 80 000 тыс. т [Бамбуляк, Францен, 2005]. Добываемая на месторождении нефть является наиболее качественной нефтью Тимано-Печорской провинции.

Нефтяной терминал Варандей. Морской терминал Варандей оборудован на базе портопункта Варандей в Печорском море и предназначен для перевалки нефти с прибрежных месторождений Тимано-Печорской НПП. На арктический подводный перегрузочный комплекс (АППК) нефть подается по подводному дюкеру с берегового хранилища. Танкерами дедвейтом 20 тыс. т нефть перевозится на РПК в Кольский залив для дальнейшей перевалки в большегрузные танкеры (дедвейт свыше 100 тыс. т) и отправки на экспорт [Азарова, 2001в]. С терминала отгружается нефть четырех месторождений Тимано-Печорской провинции. Зимнюю отгрузку нефти обеспечивает оборудованный для этих операций дизель-электрический ледокол «Капитан Николаев», аналогов которому в мире нет. К терминалу проложены нефтепроводы от Варандейского, Торавейского, Тобойского и Мядсейского месторождений. В 2004 г. объем отгрузки нефти составил 609 тыс.т. Дальнейшее развитие терминала ожидается с началом

разработки Южно-Хыльчуйского месторождения, способного давать в год более 4 млн. т нефти, и постройки трубопровода к терминалу. Планируется расширить береговой резервуарный парк, проложить подводный дюкер на расстояние 12 км от берега, оборудовать подводный нефтеперегрузочный комплекс на глубине 21 м, что позволит привлечь к перевозкам танкеры до 100 тыс. т.

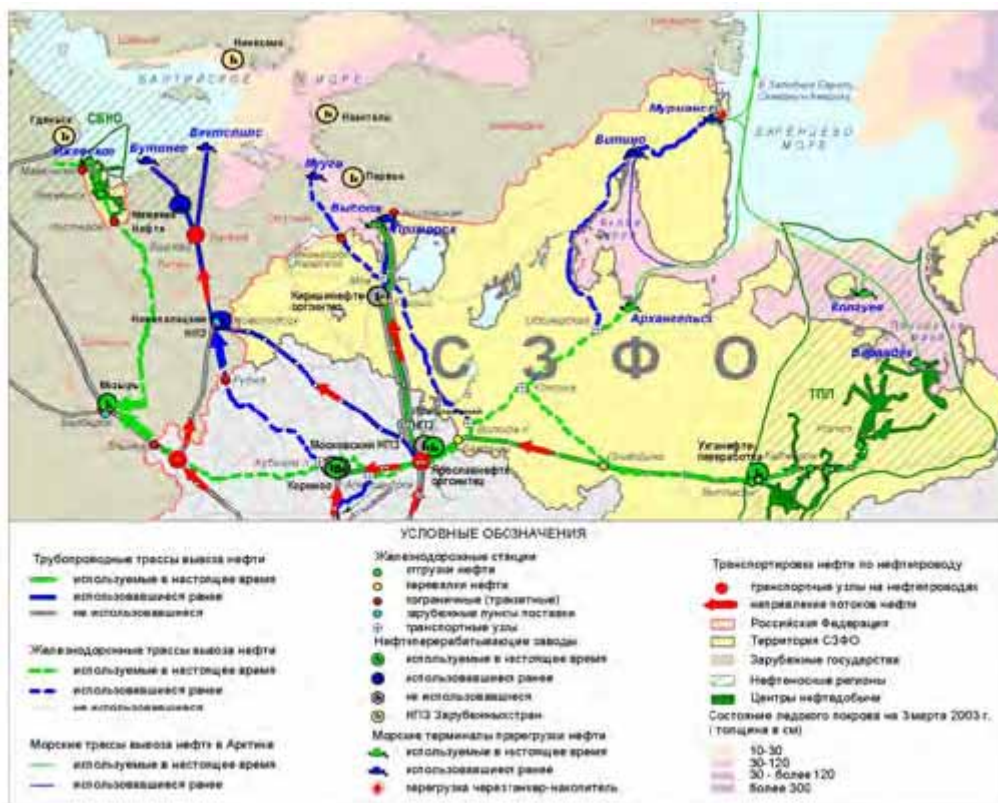


Рис. 4.3.3.1.7. Опорная нефтетранспортная сеть и маршруты перевозок на Северо-западе России. Синие стрелки – маршруты в 2001-2006 годах; красные стрелки – маршруты в 2007-2008 годах. [Бамбуляк, Францен, 2009].

Терминал Приразломного месторождения. Приразломное месторождение нефти одно из самых крупных на шельфе Печорского моря, запасы которого составляют больше 231 млн. т (рис. 4.3.3.1.7). За 25 лет на месторождении планируется добыть около 75 млн. т нефти. Транспортировка добытой нефти будет осуществляться круглогодично танкерами-челноками дедвейтом 70 и 20 тыс. т на РПК 3 в Кольском заливе. Зимние перевозки будут обеспечены ледоколами и танкерами-челноками ледового класса. С РПК 3 «Белокаменка» нефть Приразломного месторождения будет перевозиться в Роттердам – единственный порт в северо-западной Европе, принимающий сернистую нефть.

Терминал «Индига». Нефтеперевалочный терминал планируется создать в районе города Индига на побережье Печорского моря одновременно со строительством нефтепровода вдоль побережья Баренцева моря от месторождения им. Титова (в районе

Варандея) (рис. 4.3.3.1.7). Глубина достигает 25-30 м уже в 3 км от берега, что позволяет принимать танкеры грузоподъемностью более 100 тыс. т. Нефтепровод длиной 440 км и диаметром 820 мм пересечет Ненецкий автономный округ с востока на запад. Пусковой комплекс «Индиги» рассчитан на обслуживание 11 млн. т нефти в год. Решение о строительстве пока не принято [Азарова, 2001а].

Терминалы в Кольском заливе

Мурманский порт и Кольский залив стали мощным центром перевалки нефти и нефтепродуктов, объединяющим несколько береговых и рейдовых терминалов. Этот выбор не случаен. В европейской части России Мурманск самый глубоководный порт, способный обслуживать супертанкеры. От Мурманска до США пролегает кратчайший водный путь через Атлантический океан. С учетом этого разработана Генеральная схема развития Мурманского транспортного узла, в соответствии с которой его грузооборот возрастет к 2010 году до 57 млн. т, в том числе по нефти и нефтепродуктам до 27 млн. т [Селин и др., 2004].

РПК 1. Перегрузочный комплекс южнее мыса Мишуков (собственник – ОАО «Мурманское морское пароходство») РПК 1 предназначен для перевалки нефти с танкеров-челноков (дедвейтом 20÷60 тыс. т. на танкеры-транспортровщики дедвейтом 150 тыс. т). В составе РПК действует один рейдовый причал на акватории Кольского залива южнее мыса Мишуков для постановки на якоря танкеров-транспортровщиков дедвейтом до 150 тыс. т. Операции по перевалке осуществляются по варианту «борт-борт». В августе 2004 г. у причала установлен танкер-накопитель (127 500 т). Нефть на РПК 1 доставляется от терминалов в Варандее и Витино.

Танкеры-челноки ледового класса дедвейтом 20÷30 тыс. т могут эксплуатироваться круглогодично, танкеры-челноки дедвейтом 40÷60 тыс. т - только в период летней навигации. Грузооборот рейдового перегрузочного комплекса Мишуков составляет 4.5 млн. т в год.

РПК 2. Перегрузочный комплекс в районе пос. Мишуков. РПК 2 построен, но в настоящее время не функционирует. При круглогодичной эксплуатации рейдовый причал позволяет обеспечивать перевалку порядка 2.5-3 млн. т нефтепродуктов в год при условии бесперебойного движения и разгрузки танкера-привозчика.

РПК 3. «Белокаменка» (собственник «НК «Роснефть») предназначен для перевалки нефти из танкеров челноков (дедвейтом 20-80 тыс. т) на танкеры-транспортровщики (дедвейтом 100-150 тыс. т) через танкер-накопитель «Белокаменка», дедвейтом 360 тыс. т (рис. 4.3.3.1.8).



Рис. 4.3.3.1.8. РПК 3 «Белокаменка» в Кольском заливе (©Кроль А)

На РПК 3 переваливается нефть, доставляемая с месторождений Тимано-Печорской провинции (в будущем также с Приразломного месторождения), и Ванкорского месторождения. [Нефть пошла..., 2004]

Береговой терминал «Мурманский рыбный порт». Терминал оборудован на нефтебазе порта в 2003 г. для перегрузки нефти из железнодорожных цистерн на челночные танкеры дедвейтом 15 тыс. т для дальнейшей перегрузки на РПК 1. В 2004 г. на терминале переработано около 2 млн. т нефти. После проведения запланированной реконструкции пропускная способность комплекса увеличиться до 2.5 млн. т в год [MurmanshelfInfo, 2009].

Береговой нефтеперегрузочный комплекс «35-й судоремонтный завод». Комплекс оборудован на побережье Кольского залива в районе пос. Роста (г. Мурманск) на территории ФГУП «35 СРЗ». Собственник – компания «Тангра Ойл». Комплекс предназначен для перевалки нефти и мазута, в том числе мазутов марок Ф-5, Ф-12, М40, М100. Комплекс работает с 2004 г.

Особенностью комплекса является совмещение рейдового нефтепричала, на котором через танкер-накопитель осуществляется перевалка нефтепродуктов, доставляемых танкерами-фидерами, на танкеры-транспортровщики (50-100 тыс. тонн) по схеме «борт-борт» и сухопутной сливной железнодорожной эстакады, соединенной с танкером-накопителем продуктопроводом. Проектируемая мощность комплекса – до 4

млн. т мазута в год, в том числе: - прибытие железнодорожным транспортом - 2 млн. т /год; прибытие морским транспортом - 2 млн. т/год; отправление морским транспортом - 4 млн. т /год. Общий единовременный объем хранения продукта в танкере-накопителе – до 130 тыс. м³. В настоящее время отгрузка нефтепродуктов на экспорт в большегрузные танкеры осуществляется с РПК 1 и РПК 3 с комплекса ведется через РПК 3 [Францен, Бамбуляк, 2003; Бамбуляк, Францен, 2005].

РПК 4 в губе Мохнаткина пахта. В Кольском заливе на мысе Мохнаткина пахта создан РПК мощностью 2.5 млн. т. Перегрузка нефти будет осуществляться по схеме: железнодорожные цистерны – танкер-накопитель – танкер-отвозчик. Пропускная способность должна составить 2 млн. т нефти в год [Бамбуляк, Францен, 2005].

Береговой терминал «Лавна». Существует еще несколько проектов увеличения объемов перегрузки нефти и нефтепродуктов в Кольском заливе. При этом основной упор в настоящее время делается на создание стационарных перегрузочных комплексов для отгрузки нефти с использованием железной дороги в районе пос. Лавны. Планируется возвести технологический причал для обслуживания танкеров дедвейтом до 300 тыс.т. Расчетная пропускная способность комплекса – 2 млн. т в год. Начало эксплуатации в 2008 г. [Бамбуляк, Францен, 2005]. При увеличении объемов транспортировки российской нефти морским арктическим путем возможно создание РПК в портах восточной Норвегии.

Белое море

Морской терминал Витино. Морской порт Витино (Кандалакшский залив)– старейший и до недавнего времени крупнейший терминал Северо-Запада России. Порт оказывает услуги по хранению и перевалке нефти, мазута и стабилизированного газового конденсата. Порт способен обрабатывать одновременно 3 танкера (один морской танкер дедвейтом до 70 000 т и два танкера типа «Нефтерудовоз»). Предприятие переваливает нефть и нефтепродукты практически со всех месторождений Российской Федерации. Наиболее важные поставщики: «Ярославнефтеоргсинтез» – г. Ярославль; «НОРСИ» – г. Нижний Новгород; «Нижекамский НПЗ» – г. Нижнекамск; «Пермьнефтеоргсинтез» – г. Пермь; «Башнефтехимзаводы» – г. Уфа; «Самарский узел НПЗ» – г. Самара, г. Сызрань. Особое внимание уделяется перевалке сырой нефти, добываемой в Тимано-Печорской НГП.

Доставка грузов осуществляется по речным водным путям балктанкерами смешанного плавания типа «Нефтерудовоз», а также ж/д цистернами (www.vitino.ru). Объемы переработки нефтепродуктов по схеме вагон-нефтебаза – танкер до 5.7 млн. т в

2003 г. [Чесноков, 2004]. В месяц порт Витино способен переваливать до 380 тыс. т нефти, 100 тыс. т мазута и 120 тыс. т газового конденсата [Северный вывоз, 2003].

С 2002 г. осуществляется круглогодичная перегрузка нефти [Северный вывоз, 2003]. В 2004 г. начались работы по углублению фарватера для обслуживания танкеров водоизмещением до 100 000 т и реконструкции и железнодорожной эстакады.

Архангельская нефтебаза. Через Архангельский порт переваливаются нефтепродукты (дизельное топливо и мазут), газоконденсат, нефть. Для обеспечения транспортировки нефти с месторождений Тимано-Печоры до танкера-накопителя «Белокаменка» в Мурманске в порту Архангельск в июле 2003 г. создана первая очередь нефтяного терминала мощностью 2.2 – 2.5 млн. т в год для танкеров в 20-тыс. т и начата реконструкция ж/д станции Приводино – узлового центра перевалки нефти с магистрального трубопровода на железнодорожный транспорт. Архангельская нефтебаза ориентирована на перевалку именно тяжелой нефти Тимано-Печоры, застывающей уже при +10 градусах [Кравец, 2004].

Объем и перевалки газоконденсата западносибирских месторождений составляет около 20 тыс. т в месяц, в ближайшие годы перевалка возрастет – до 1.2 – 1.5 млн. т в год [Нефть пошла..., 2004]. В 2004 г. Архангельская нефтебаза морским путем перевезла на экспорт 3.45 млн. т нефти и нефтепродуктов [Самойлов, 2004]. К 2010 г. объем перевозок планируется увеличить до 7.2 млн. т., в том числе за счет дизельного топлива и газоконденсата.

Северодвинский терминал. Терминал находится в стадии строительства с 2003 г. ОАО «Татнефть» планирует использовать терминал для экспорта собственных нефтепродуктов в объеме 2.5 млн.т. Схема перевалки: вагон-танкер. Планируемая грузоподъемность танкеров - 40 000 т [Бамбуляк, Францен, 2005].

Онежский (Беломоро-Балтийский) терминал. Терминал планировалось создать в 2003 г. как рейдовый перегрузочный комплекс для перевалки нефтеналивных грузов, поступающих по Беломоро-Балтийскому каналу по схеме: танкер подвозчик класса река-море - танкер-накопитель (дедвейт 80 000 т) – танкер-отвозчик (дедвейт 68 000 т). Проект не реализован в окончательном варианте. Работа комплекса приостановлена в связи с аварией, причинившей экологический ущерб (см. выше). Планируется продолжить реализацию проекта в измененном виде (**рис. 4.3.3.1.7**).

Карское море и море Лаптевых

Нефтеперегрузочный комплекс Дудинка-Диксон. Комплекс обеспечивает вывоз нефти из Ванкорского месторождения, а затем и обслуживание целого куста

месторождений Красноярского края. Для этого планируется сооружение нефтепровода Ванкор-Дудинка-Диксон диаметром 720 мм, протяженностью 730 км (рис. 4.3.3.1.9). Мощность нефтепровода составит 30 млн. т в год.

На терминале в порту Диксон сырье будет переваливаться на танкеры для экспорта через промежуточный терминал в Баренцевом море (вероятнее всего это будут Мурманские РПК). Предварительно, первая нефть по нефтепроводу пойдет в 2008 г. До ввода в строй ветки Ванкор-Диксон транспортировать сырье предполагается через таймырский порт Дудинка на Енисее. Прокладка трубопровода повлечет разработку и подключение к нему открытых месторождений и доразведку выявленных перспективных участков округа.

РПК в Обской губе. Рейдовая перегрузка нефти в районе мыса Каменный (Обская губа) осуществляется с 1999 г. (рис. 4.3.3.1.9) На перегрузочный комплекс нефть из месторождений Средне-Хулымское и Сандибинское доставляется танкерами типа река-море (дедвейт 3 000 т). Морскими танкерами ледового класса типа «Астрахань» нефть перевозится на РПК «Белокаменка» в Кольском заливе. В 2004 г. на рейде в Обской губе перевалено 240 тыс. т нефти [Бамбуляк, Францен, 2005].

Нефтеперегрузочный комплекс в Тикси. Перевалка нефти в порту Тикси организована с 2001 г. ОАО ННГК «Саханефтегаз» и Мурманским морским пароходством. Для перегрузки и экспорта на западный рынок на терминал поступает нефть Талаканского месторождения с терминала в речном порту Витим. Речной участок транспортировки осуществляется танкерами типа «Ленанефть». На терминале в порту Тикси нефть переваливается на морские танкеры. В основном транспортировка нефтепродуктов по реке Лене из порта Витим осуществляется для удовлетворения внутренних потребностей республики Саха. Объемы сырья, перевозимого на экспорт невелики и в 2002 г. составили 58 тыс. т. В будущем при наращивании добычи сырья нефть планируется экспортировать в восточном направлении [Бамбуляк, Францен, 2005].



Рис. 4.3.3.1.9. Проектная схема транспортировки нефтепродуктов из западной части Таймырского АО [Ванкорское месторождение, 2004]

Через порты Баренцева, Белого и Карское морей в настоящее время производится транспортировка нефти добываемой на месторождениях Тимано-Печорской, Волго-Уральской, Западно-Сибирской и Восточно-Сибирской (Енисейско-Анабарской) провинций. Нефть в порты загрузки поступает как непосредственно с месторождений (о. Колгуев, пос. Варандей), так и железнодорожным, трубопроводным и речным транспортом. За редким исключением, разнообразная по свойствам даже в пределах одного месторождения нефть смешивается при транспортировке, в рамках, заданных стандартом экспортной реализации [Коршак, 2004].

Наибольшая доля перевозимой через северные порты нефти поступает с месторождений Тимано-Печорской провинции (**рис. 4.3.3.1.10**). Провинция отнесена к числу основных районов прироста углеводородного сырья на весь период до 2020 года. Разведанные извлекаемые запасы нефти составляют 0.9 млрд. т и сосредоточены преимущественно в Ненецком АО (47 %) и на шельфе Печорского моря (38 %). По способу транспортировки товарной нефти месторождения ТПП объединены в 13 центров нефтедобычи (ЦНД) (**рис. 4.3.3.1.10**). ЦНД представляет собой совокупность эксплуатируемых месторождений, которые связаны общим нефтепроводом и имеют единый вход в магистральный нефтепровод. Нефть Колгуевского и Варандейского ЦНД транспортируется по морю. Нефть других ЦНД смешивается и транспортируется к потребителю по железной дороге (НПЗ ОАО «Лукойл-Ухтанефтепереработка») и по магистральному трубопроводу.

Большой объем нефти и нефтепродуктов поступает из Волго-Уральской провинции. Это одна из наиболее освоенных провинций, характеризуется хорошо развитой инфраструктурой нефтегазовой промышленности. Для перевалки на экспорт через арктические моря нефть Волго-Уральской НГП попадает в порты Баренцева и Белого морей речным и железнодорожным транспортом от накопителей на магистральных нефтепроводах и многочисленных НПЗ. При такой схеме транспортировки прямая связь между месторождениями и арктическими портами перевалки отсутствует.

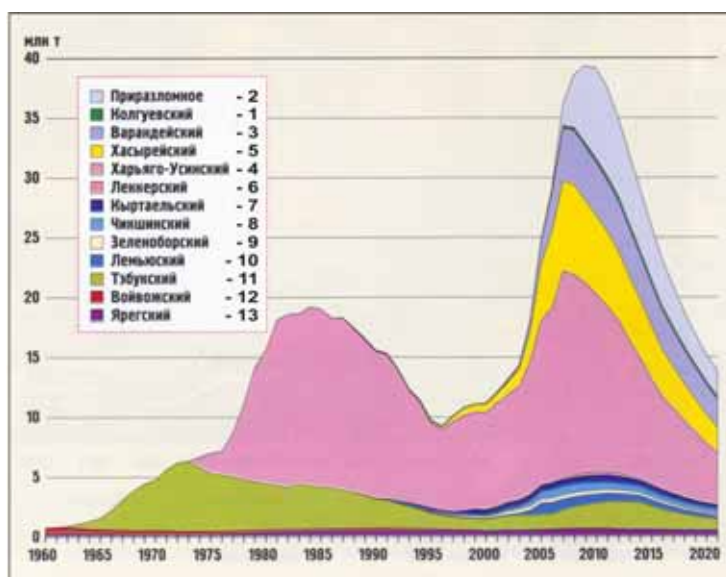


Рис. 4.3.3.1.10. Динамика добычи нефти ЦНД Тимано-Печоры [Азарова, 2001г].

На перевалку через Карское и Баренцево моря в порты Обской губы, Дудинки и Диксона из Западно-Сибирской НГМП идет нефть месторождений Харампурской и Уренгойской групп [Азарова, 2001г].

Харампурская группа НГМ эксплуатируется с 1990 г. и не относится к числу основных месторождений. Извлекаемые запасы нефти в этой группе составляют около 800 млн. т, 88% запаса сосредоточены на Харампурском месторождении. Выработанность запасов месторождений составляет от 7 до 21% [Азарова, 2001г].

Из Восточно-Сибирской НГМП морской транспортировки в настоящее время подвергается нефть Енисейско-Анабарской НГП (Таймырский АО), на территории которой разрабатывается 4 месторождения и открыто еще 15. Эксплуатируются Ванкорское, Северо-Ванкорское, Сузунское и Паяхское НГМ, запасы нефти, на которых составляют около 100 млн.т. В настоящее время планируется реализация более надежной межпромысловой инфраструктуры и схемы отгрузки товарной нефти с месторождений на морской транспорт [Мещерин, 2001].

При существующей неопределенности с географией поставок нефти из месторождений центрально-европейской части России, Прикаспийская НГП рассматривается как возможный эмитент нефти и нефтепродуктов в порты арктических морей.

Таким образом, судоходство как источник нефтяного загрязнения Арктики может представлять определенную опасность лишь на акваториях, прилегающих к портам и трассам интенсивных морских перевозок (например, Кольский и Кандалакшский заливы), тогда как на основной части Арктики этот фактор пока не играет заметной роли. Поступление нефти в результате сброса льяльных вод с судов по трассе Северного морского пути оценивается в 50-200 т за одну навигацию [Лебедева, 2001]. По другим оценкам [Status Report, 1997], этот вклад еще ниже – менее 1.5 т/год.

УГЛЕВОДОРОДЫ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ

При горении материалов, содержащих углерод и водород, таких как нефть и нефтепродукты, уголь, древесина, бумага и т.д. образуется смесь УВ, в которой доминируют ПАУ. Поэтому ПАУ практически всегда присутствуют в органической фракции аэрозолей [АМОР, 2007]. Считается, что пиролитическое образование ПАУ происходит в основном при относительно высоких температурах (650-690⁰С) и недостатке кислорода в пламени [Ровинский и др., 1988]. Если в сравнительно мягких условиях образования сырых нефтей продуцируются в основном алкил-замещенные ароматические УВ, то в высокотемпературных процессах горения, как правило, происходит образование неалкилированных периконденсированных ПАУ - пиренов, бенз- и индопиренов. Например, содержание монометилзамещенных производных пирена в несколько раз меньше, чем незамещенного пирена. Возможно присутствие УВ с более высокой степенью замещения. Однако их содержание быстро уменьшается с ростом числа атомов углерода в боковой цепи, поэтому они трудно идентифицируются. Молекулярный состав ПАУ в продуктах горения различных источников значительно варьирует. Отношение пирена к БП изменяется от 0.3-0.8 в печных сажах, при каталитическом крекинге повышается до 23, а в выбросах тепловых электростанций доходит до 1000 [Ровинский и др., 1988].

Сажа, образующаяся при лесных пожарах, вследствие более низкой температуры горения древесины, отличается от сажи из антропогенных источников высоким содержанием алкилированных ПАУ [GESAMP, 1993]. В промышленных и транспортных аэрозолях доминируют соединения с молекулярной массой 202 - флуорантен и пирен, которые являются продуктами высокотемпературного пиролиза нафтидов (35-45% от

ΣПАУ) [Yunker, et al., 1994]. При сгорании древесины содержание этой группы ПАУ снижается до 24%. Эти различия в составе полиаренов могли бы быть использованы для определения генезиса ПАУ в морских объектах. Однако микробиологическая деградация и фотоокислительные процессы, которым в большей степени подвержены алкилированные соединения, сглаживают различия в составе ПАУ. Пирогенные ПАУ переносятся на значительные расстояния атмосферными потоками, загрязняя подстилающую поверхность суши и Мирового океана. Некоторые ПАУ и в частности БП, были определены в древних породах и осадочных толщах; их источником считают пожары юрского периода [Killops, Massoud, 1992].

Поступление продуктов горения УВ происходит на всех стадиях освоения нефтегазовых месторождений [Патин, 2001]. Наибольшее распространение получило сжигание попутных нефтяных газов, которые содержатся в пластовой нефти и выделяются из нее по мере снижения давления в количествах до 300 м³ на каждую извлеченную тонну. Из-за несовершенства технологий и отсутствия на нефтяных промыслах соответствующего оборудования до 20-25% всех попутных газов сжигается в факелах. В России этот показатель составляет 30% [Мазур, 1997]. При этом продукты горения поступают в атмосферу, как в газообразном состоянии, так и в виде аэрозольных частиц неполного сгорания топлива. Наибольшую опасность в экологическом плане представляют продукты неполного сгорания топлива, которые взаимодействуют с атмосферной влагой, трансформируются под влиянием солнечной радиации и выпадают на поверхность суши и моря, формируя поля локальных загрязнений [Патин, 2001]. По некоторым оценкам применительно к морской нефтегазодобыче [Kingston, 1991] до 30% сжигаемых в факелах УВ выбрасывается в атмосферу при испытании скважин и затем выпадает на морскую поверхность, образуя характерные, устойчивые пленки вокруг буровых платформ. Результаты регулярных наблюдений в Северном море показали, что частота встречаемость таких пленок составляет 1-2 случая на каждый час полета [ICES, 1995], а их максимальная плотность тяготеет к районам интенсивного судоходства и нефтепромыслов [ICES, 1995; OSPAR, 2000]. Однако из-за удаленности морских нефтепромыслов от берегов и крупных промышленных центров этой проблеме до сих пор не уделено должного внимания, как в исследовательском, так и в промышленном плане [Патин, 2001]. В тоже время в подобных ситуациях при опробовании только одной скважины в море может поступить свыше 350 т углеводородных соединений, в том числе и ПАУ.

В Российской Арктике загрязнение воздуха возникает при аварийном выбросе газа из скважин. Обычно такие ситуации возникают при вскрытии зон с аномальным пластовым давлением. При добыче газа на мелководных участках шельфа происходит до

33% из всех в мире выбросов природного газа [АМАР, 2007]. Кроме того, выбросы в атмосферу происходят и при штатных ситуациях в процессе добычи, транспортировке и потребления нефти (табл. 4.3.3.1.1). Согласно существующим оценкам [АМАР, 2007] только при добыче газа в Ненецком автономном округе в атмосферу поступает от 11 000 до 13 000 т УВ ежегодно (рис. 4.3.3.1.11) .



Рис. 4.3.3.1.11. Объем факельных выбросов в России при добыче газа [АМАР, 2007].

Районы вулканических выбросов, тектонических и гидротермальных поступлений ОВ также рассматриваются как поставщики пирогенных УВ и особенно ПАУ [Пиковский, 1993; Kawka, Simoneit, 1994 и др.]. При извержении вулкана Тятя в атмосферу поступало до 100 т УВ в год [Мухин, 1984]. За время существования вулканической деятельности на Земле должно было быть извергнуто не менее 4.5×10^{15} т УВ и других органических соединений, что на порядок превышает современные мировые запасы нефти [Пиковский, 1993].

В составе вулканических пеплов и бомб обнаружены различные полиарены, но доминируют флуорантены и пирены. По одним оценкам [Пиковский, 1993] глобальный поток вулканического БП достигает 1.2 т/год, по другим [Мархинин, 1980] - 40 т/год, и атмосферный перенос вулканических продуктов может оказать заметное влияние на содержание ПАУ в отдельных районах Мирового океана. В то же время установлено, что уровень БП в почве и растительности районов с активной вулканической деятельностью, не превышает обычного фоновое содержание этого полиарена, наблюдаемого в других районах - 5-10 нг/г сухого веса. Поэтому считается, что вулканическая деятельность не

играет существенной роли в загрязнении окружающей среды ПАУ [Ильницкий и др., 1975]. Видимо этот вопрос требует дальнейшего исследования.

Подробная инвентаризация источников ПАУ была проведена для оценки величины поступления БП в природную среду. Считается, что глобальная эмиссия этого УВ составляет 5000 т в год [Ровинский, 1988], из них 72% приходится на промышленность и 28% - на все виды открытого сжигания. При этом 61% приходится на сжигание угля и лишь 0.09% и 0.06%, соответственно, на сжигание нефти и газа (для каждой конкретной страны эти соотношения могут существенно меняться). Поэтому, если в основе подсчетов лежит эмиссия БП, то первенство в поставку ПАУ принадлежит отоплению, в основном, угольному. Если исходить из суммарного потока ПАУ, то доминируют природные пожары, почти в 10 раз превышающие поставки отопительных систем [Kennish, 1997].

В последние годы произошло снижение эмиссии ПАУ в основном за счет мер, ограничивающих промышленные выбросы и особенно открытое сжигание, а также за счет уменьшения использования угля. Поэтому, в последние годы произошло уменьшение концентраций ПАУ в поверхностном слое донных осадков [Немировская, 2004; Wu et al, 2001].

ПРИРОДНЫЕ ИСТОЧНИКИ

УВ входят в состав липидной фракции различных организмов (включая фито- и зоопланктон, бентос, микроорганизмы и ихтиофауну), а также воды, взвеси и донных осадков. В.И.Вернадский [1965] отмечал, что УВ - вещества не чуждые природной среде, являются частью глобальной системы круговорота углерода в земной коре.

Среди биогенных УВ, имеющих большое распространение следует различать две генетические группы [Пиковский, 1993]:

1. Первично-биогенные УВ - продукты биосинтеза живыми организмами или в биокосной среде.

2. Вторично-биогенные УВ, продукты биогеохимического или геохимического преобразования различных неуглеводородных соединений, входящих в состав биомассы отмерших организмов почвы, воды, донных отложений, осадочных пород.

Основной геохимический процесс - это рассеивание УВ в атмосфере, гидросфере, донных осадках с последующей их трансформацией, путем переноса и захоронения [Romankevich, 1984]. Главными источниками биогенных УВ являются все растения, животные суши и океана; микроорганизмы (метанопродуцирующие растения) почв и донных отложений, отмершие растительные и животные остатки. Для морской части УВ важнейшие закономерности связаны с планктоном, в том числе с бактериопланктоном.

При биосинтезе происходит образование алифатических УВ – АУВ (в основном олефиновые и парафиновые) определенного состава. Другие классы УВ, как считается [Пиковский и др., 1998; Петрова, 1999], поглощаются растениями и животными из окружающей среды. Так, например, установлено, что в составе алканов фитопланктона и фитобентоса чаще всего преобладает *n*-C₁₇, иногда гомологи *n*-C₁₅, и *n*-C₁₉, составляющие более 90% всех алканов [Clark, Blumer, 1967]. Процесс биосинтеза УВ сводится к декарбоксилированию жирных кислот с последующей рекомбинацией углеводородных радикалов. Однако в морском фитопланктоне процесс такого удлинения атомов жирных кислот, видимо, ограничен, так как опытным путем в составе алканов растений и живых организмов было обнаружено небольшое количество меченых атомов. В частности, не было получено достаточных доказательств того, что УВ с длинной цепью (C₂₂-C₃₃) были синтезированы микроводорослями или зоопланктоном, в связи, с чем предполагается их экзогенное происхождение [Corner, 1978].

В многочисленных видах фитопланктона в качестве основного алкана был идентифицирован полиолефин НЕН - *cis*-3,6,9,12,15,18-гексакозанексан [Corner, 1978], доля которого может достигать 30-40% от общего количества УВ. УВ входят в состав организмов низших растений, в частности морских водорослей (табл. 4.3.3.1.4.). Водоросли содержат смесь нормальных- и изо-алканов, среди которых доминируют углеводороды *n*-C₁₅ и *n*-C₁₇. Нормальные алканы входят в воскоподобный слой, выполняющий у водорослей защитные функции [Миронов, 1985].

Таблица 4.3.3.1.4.
Содержание и состав алифатических УВ в морских водорослях
[Миронов, 1985].

Водоросли	Содержание в % от сухой массы			Доминирующий <i>n</i> -алкан
	∑АУВ	<i>n</i> -алканы	изо-алканы	
<i>Polysiphonia elangata</i>	0.8	0.2	не обн.	C ₁₇
<i>Phyllophora nervosa</i>	0.6	0.07	« «	C ₁₇
<i>Corallina officinalis</i>	0.6-1.3	0.08-0.2	0.03	C ₁₇
<i>sermanium rubrum</i>	1.1	0.8	0.07	C ₁₇
<i>Ulva rigida</i>	0.8	1.12	не обн.	C ₁₅
<i>Enteromorpha intestina</i>	0.9-1.9	1.14-0.9	« «	C ₁₅
<i>Enteromorpha clatrata</i>	0.5	0.2	« «	C ₁₅
<i>Cladostephus verticillatus</i>	0.12	Следы	« «	C ₁₇

Cystoseria barbata	1.0	Следы		C ₁₇
--------------------	-----	-------	--	-----------------

Количество АУВ колеблется у одних и тех же видов в зависимости от загрязненности среды их обитания от 10⁻⁴ до 10⁻²%. УВ содержатся в различных органах животных (табл. 4.3.3.1.2.5), но в основном накапливаются в печени. Наиболее легкие алканы содержатся в печени и кишечнике гидробионтов [Миронов, 1985].

Таблица 4.3.3.1.5.
Содержание углеводов в некоторых морских организмах [Миронов, 1985].

Морские организмы	% от сырой массы
Рыбы	0.01-0.09
Бентос и некробентос	0.007-0.2
Саргассовые креветки	0.3
Морские утки	0.6
Крабы плавунцы	3.4
Плоские крабы	1.1
Летучие рыбы	0.03
Саргассовые рыбы	0.16
Морские иглы	0.9
Спинороги	0.17

В высокомолекулярной области спектра алканов различных морских объектов был идентифицирован гопан - C₂₇H₁₆. Этот автохтонный тритерпаноид также является молекулярным маркером биосинтеза [Simoneit et al, 1986; Wakeham, 1996] и часто содержится в больших количествах как в воде (до 0.3 мкг/л), так и в нитчатых водорослях и в поверхностном слое донных осадков.

Изо-алканы - доминирующие УВ зоопланктона. В копеподах доля пристана (*i*-C₁₉ - 2,6,10,14-тетраметилпентадекана) может достигать 0.77% от сухого веса, 3% от липидной фракции и 30-50% - от углеводородной. Использование изотопного индикаторного метода установило, что пристан в калановых копеподах образуется в процессе питания из фитола, содержащегося в хлорофилле водорослей; в меньшей степени в этих условиях происходит образование фитана (*i*-C₂₀) [Corner, 1978].

Наземная растительность характеризуется доминированием высокомолекулярных нечетных алканов C₂₅-C₃₁ [Немировская, 2004; Bouloubassi, Saliot, 1991], поэтому для аллохтонного ОВ отношение нечетных к четным гомологам (индекс нечетности - CPI) > 1.

Еще одним источником УВ в морской среде являются бактерии. Для них типичен гомологический ряд алканов с максимумом в области C₂₀-C₂₅ и с CPI около 1, так как

бактерии могут синтезировать как низкомолекулярные нормальные алканы C_{12} - C_{22} , так и высокомолекулярные C_{25} - C_{35} , путем ресинтеза короткоцепочечных соединений [Salot et al., 1992]. Кроме того, в результате бактериальной трансформации ОБ, в низкомолекулярной части спектра алканов, сравнительные по содержанию с нечетными гомологами, образуются четные алканы n - C_{16} ,- C_{18} [Nishimura, Beker, 1986]. Поэтому соотношение четных и нечетных алканов с длиной цепи $<C_{22}$ (СРІ в низкомолекулярной области <1) может служить индикатором интенсивности трансформации УВ микроорганизмами.

Вопрос о биогенном синтезе **полиаренов** остается пока дискуссионным [Ровинский и др. 1988]. Ранее считалось, что в некоторых случаях ПАУ синтезируют бактерии, водоросли и высшие растения. В частности, в липидах анаэробных бактерий *Clostridium putride* концентрация бенз(а)пирена возрастала с 0-0.13 мкг/г до 8 мкг/г [Нельсон-Смит, 1977]. В более поздних работах все больше склонялись к тому, что значительные количества ПАУ, обнаруженные в некоторых наземных растениях, обусловлены поступлением их из загрязненного воздуха [Ровинский и др., 1988; Lipiatou et al, 1994]. Показано, например, что смешанные культуры анаэробных бактерий, взятых из речных отложений, не проявляют способности к биосинтезу ПАУ; в этих образцах была установлена лишь их биоаккумуляция. Причем в зависимости от комплекса биологических факторов и физиологического состояния индивидуальных организмов содержание ПАУ в них изменяется в широких пределах [Немировская, 2004]. Существует мнение [Нельсон-Смит, 1977], что аэробные морские и почвенные бактерии наоборот могут уничтожать УВ, включая ПАУ.

В донных осадках образование УВ происходит в диагенетических процессах, а также при поступлении из земной коры или под влиянием внутрикорковых и мантийных потоков вещества и энергии [Пиковский, 1996; Simoneit, 1993; и др.]. Содержание и состав АУВ в донных осадках определяются генетическим типом ОБ (сапропелевый, гумусовый, смешанный), фациальной принадлежностью отложений, а также степенью диагенетических преобразований ОБ.

В современных донных осадках АУВ составляют лишь десятые, иногда и сотые процента от $C_{орг}$ [Романкевич, 1977]. Однако в связи с их большой химической стабильностью, по сравнению с другими классами органических соединений и широкими структурными различиями, АУВ могут использоваться как индикаторы генезиса и степени преобразования ОБ в морской среде в процессах современной седиментации и раннего диагенеза донных осадков. Кроме того, они также могут быть использованы при более

тонком разделении аллохтонной (терригенной) и автохтонной (морской) составляющих биогенного фона [Немировская, 2004; Vouloibassi, Saliot, 1993].

В современных океанических или морских донных отложениях и в почвах фоновых акваторий были идентифицированы различные незамещенные полиарены, а также их производные [Ровинский и др., 1988; Петрова, 1999; Немировская, 1999; Yunker et al, 1996 и др.]. Большое внимание при изучении ПАУ в морских объектах уделено бенз(а)пирену (БП), который обладает большой канцерогенной активностью среди незамещенных ПАУ [Ровинский и др., 1988; Израэль, Цыбань, 1989]. Доля БП в различных объектах обычно невелика и не превышает 15% от общего количества ПАУ, однако его широкое природное распространение и сравнительно высокая молекулярная устойчивость к воздействию деактивирующих факторов позволяют считать БП индикаторным соединением, по содержанию которого оценивается степень загрязнения среды канцерогенными ПАУ [Израэль, Цыбань, 1989; Ильницкий и др. 1993]. Следует отметить, что биотические и абиотические природные процессы способствуют формированию современного биогенного фона БП и ПАУ в целом. Их присутствие прослеживается даже во льдах Антарктиды [Becker et al, 1997], а также в слоях вечной мерзлоты 10 000-летнего возраста [Мищенко, 1979].

Оценить количество синтезируемых АУВ довольно сложно. Исходя из среднего содержания УВ в сырой массе растений 0.01% и годовой массы трав и лесов суши - 1×10^{12} , считают, что живое вещество Земли генерирует ежегодно 100 млн. т УВ. [Пиковский, 1993]. В Мировом океане путем фотосинтеза ежегодно продуцируется от 3 до 12 млн. т УВ [Миронов, 1985; Пиковский, 1993]. Наиболее реальная оценка - 12 млн.т УВ в год. В основном, это УВ алифатического строения, доля ПАУ составляет 2.7 тыс т/год, а БП - 0.025 тыс. т/год [Ровинский и др., 1988]. Важно подчеркнуть, что одновременно с биосинтезом УВ с такой же интенсивностью происходят процессы разложения этой автохтонной органики. В силу этого биогенные АУВ и ПАУ, постоянно присутствующие в морской среде, не только не оказывают какого-либо вредного воздействия на морские сообщества и экосистемы, но, скорее всего, способствуют поддержанию их стабильности за счет участия в сложных процессах экологического метаболизма в море [GESAMP, 1993; АМАР, 2007].

ПРИРОДНОЕ ПРОСАЧИВАНИЕ НЕФТИ

Миграционные потоки УВ на морском дне за счет их просачивания по разломам и трещинам из нефтегазоносных структур и газогидратных скоплений обнаружены во многих морских регионах. Этот процесс идет на площади, составляющей не более 10-15% от общей площади Мирового океана, в окраинных районах и внутриматериковых морях,

где распространены нефтегазовые бассейны. [Geyer, Giampà, 1980; Троцюк, Немировская, 1985]. Так, поступление в море нефти из линейного участка высачивания протяженностью около 1.5 км в проливе Санта-Барбара (Калифорния), оценивается в 10-15 т в день [Spies et al., 1980]. Столь крупные потоки УВ обусловлены небольшими глубинами залегания нефтеносных пластов, благоприятной тектонической и литологической ситуацией. Из-за малой изученности этого процесса, определить вклад УВ в эти природные поступления из региональных (рассеянных) флюидных потоков (очагов образования нефти и газа) можно весьма ориентировочно. По последним сводным данным [NAS, 2003], глобальное поступление нефти в морскую среду за счет просачивания с морского дна оценивается величинами от 0.2 до 2 млн.т ежегодно, что составляет в среднем около 50% от суммарного потока нефти в Мировой океан.

Сведения о составе и фоновых концентрациях петрогенных УВ довольно противоречивы. В одних случаях обнаружено сходство высачивающихся УВ с сырой нефтью [NAS, 1985]; в других - (в нефтях Исла-Виста) наблюдается относительное увеличение доли разветвленных и циклических УВ, что вызвано биodeградацией алканов в окисленных грубодисперсных осадках [Spies et al., 1980]. Очевидно, состав петрогенных УВ зависит от глубины залегания нефтеносных пластов, а также тектонической и литологической ситуации в районе.

На российском арктическом шельфе впервые просачивание нефти описано в XVI столетии на банке в р. Ухта на севере Тимано-Печерского района, где в песке были найдены смоляные комки. Позднее такого рода процессы зафиксированы в пределах арктического шельфа, в частности в Чукотском и Беринговом морях [Израэль, Цыбань, 1992, Немировская, 2004], а также в Баренцевом и Карском морях [АМАР, 2003]. Учитывая высокую нефтегазоносность арктического шельфа России [Дмитриевский, Белонин, 2004], следует полагать, что этот природный источник обеспечивает не менее 50% от общего поступления нефти в арктические моря. Такой вывод подтверждается последними данными о распределении органического вещества (ОВ) в донных осадках арктического шельфа России [Кошелева, 2004]. Как показали наблюдения в ряде морских регионов, в частности в Беринговом море на Наваринском шельфе в районах подводных выходов нефти, концентрации УВ в придонных слоях значительно (иногда на 2-3 порядка величин) превосходили фоновые уровни [Немировская, 2004]. В очагах этих аномально высоких концентраций УВ формируются специфические сообщества донной биоты. Их трофической основой служат бактерии, которые в свою очередь существуют за счет хемосинтеза и окисления нефтегазовых УВ. Учитывая уникальность и, вероятно,

уязвимость таких донных сообществ, в США даже принимаются специальные меры по их охране при освоении глубоководных нефтегазовых месторождений [NAS, 2003].

Достаточно много УВ (90 тыс. т), как алифатических, так и ПАУ поступает на земную поверхность в результате обнажения и эрозии осадочных пород, угленосных отложений, при вынесении дождевыми и весенними паводками в водоемы и почвы [Пиковский, 1993]. Расчеты показали [Ровинский и др., 1988], что в одном кубометре вынесенных на поверхность осадочных горных породах в таких районах может присутствовать десятки граммов ПАУ.

На основании данных по количеству поступающей нефти и количеству УВ в различных морских объектах, а также учитывая, что сырая нефть содержит в среднем 5.8% н-алканов и 4.7% ПАУ была сделана оценка потоков алканов и ПАУ в моря Арктики (табл. 4.3.3.1.6; рис. 4.3.3.1.11) [АМАР, 2007].

Таблица 4.3.3.1.6

Сводные данные об источниках и объемах поступления углеводородов (т/год) в Арктику [АМАР, 2007]

Источник	Поток с суши			Морская среда		
	н-алканы	ПАУ	Сумма	н-алканы	ПАУ	Сумма
Атмосфера	-(?)	-(?)	-(62)	-(?)	-(?)	-(92)
Реки (пресные воды)	-(0)	-(0)	-(0)	688(693)	551(40)	1239(733)
Промышленность (нефть и газ)	4(0)	60(0)	64(0)	15(0)	12(0)	27(0)
Промышленность (не нефть и газ)	213(0)	30(53)	243(53)	-(0)	-(0)	-(0)
Разливы	231(0)	186(0)	417(0)	124(0)	99(0)	223(0)
Природные просачивания	2300(0)	1880(0)	4180(0)	2300(0)	1880(0)	4180(0)
Прибрежная эрозия	-	-	-	Нет(432)	Нет(9)	Нет(441)
Сумма	2749(0)	2156(53)	4904(53)	3127 (1125)	2542 (1125)	5669(1266)

нет- незначительный; величина в скобках – не нефтяные источники

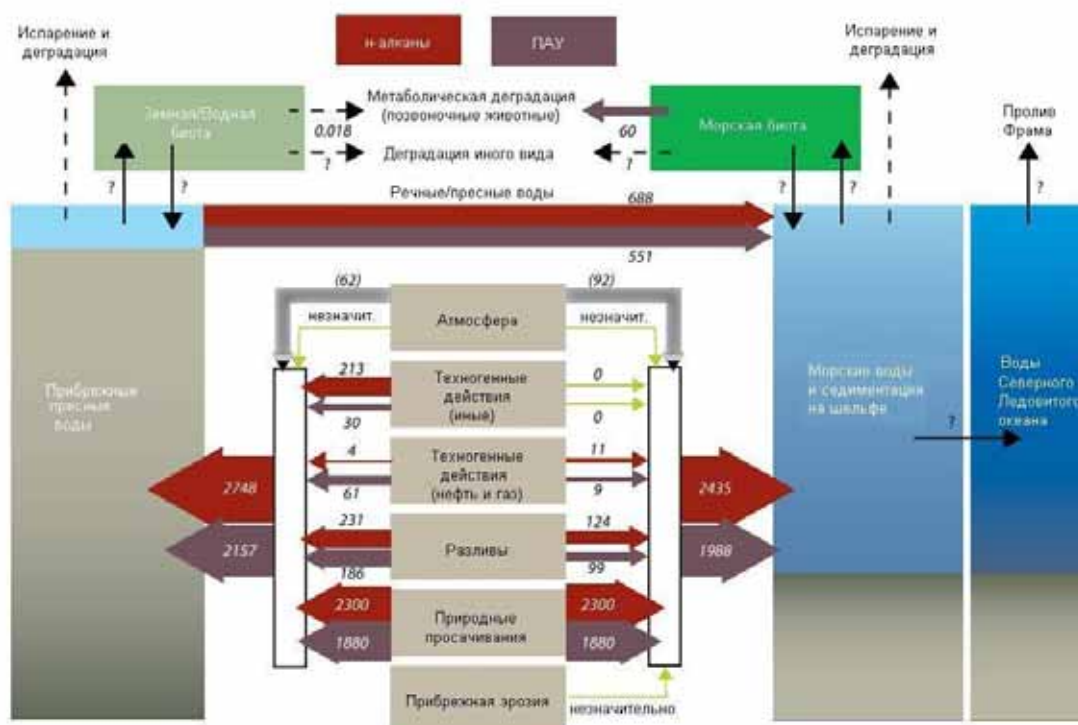


Рис. 4.3.3.1.12. Поток нефтяных углеводородов в моря Арктики.

Из этих оценок следует, что количество нефтяных УВ, поступающих при добыче, транспортировке и потреблении нефти значительно ниже, по сравнению с поступлениями из атмосферы и от природных просачиваний.

Выводы

Наиболее реальная оценка поступления нефтяных УВ в воды Мирового океана составляет 1300 тыс. т/год из них 170 тыс. т/год – ПАУ [NAS, 2003]. В последние годы наметился устойчивый тренд уменьшения поступлений УВ из антропогенных источников за счет снижения сбросов промывочных и балластных вод и аварийных ситуаций, несмотря на то, что от них в значительной степени зависят ежегодные поступления.

Разведка, добыча и любые виды транспортировки нефти представляют собой определенный риск загрязнения арктической среды. Международный опыт мероприятий по ликвидации последствий показывает, что в арктических условиях только 10-15 % нефти удастся собрать и утилизировать. Наиболее опасным источником нефтяного загрязнения является транспортировка нефти и нефтепродуктов. Наиболее серьезные экологические угрозы в арктических морях связаны с возможными нефтяными разливами.

Количество n-алканов и ПАУ, поступающих ежегодно в моря Арктики составляет 10570 т, основное количество - 79% (8360 т) поступает при естественном (природном) просачивании углеводородов из осадочной толщи. На долю аварийных разливов

приходится менее 6% (640 т), а нефтяной промышленности – 0.9% (91т), 2.3% (243 т) поступает не из промышленных нефтяных источников [АМОР, 2007].

УВ - неотъемлемые компоненты ОВ морских организмов. Кроме того, их образование может происходить на стадии седиментогенеза и раннего диагенеза из биогенных предшественников. В зависимости от источников различается состав УВ: алканы фитопланктона и фитобентоса характеризуются преобладанием n -C₁₇, n -C₁₅, и n -C₁₉, НЕН, а среди изо-соединений - фитана и пристана; микробиальные - доминированием n -C₁₆, n -C₂₀-C₂₅ (CPI \leq 1); гопана, терригенные - преобладанием высокомолекулярных нечетных гомологов (CPI>1). В составе незамещенных биогенных ПАУ доминируют фенантрен, хризен и перилен.

Биогенные углеводороды медленно синтезируются и на огромных площадях, и скорость их образования соответствуют скорости утилизации. Из-за сбалансированности этого процесса алифатические и ароматические УВ не только не оказывают вредного воздействия на морскую среду, а наоборот поддерживают ее стабильность за счет участия в сложных процессах регулирования экологического метаболизма в море. Антропогенные углеводороды поступают в короткий период времени в определенные районы, что неизбежно приводит к негативным экологическим последствиям, нарушающим их естественный круговорот в океане.

4.3.3.2. СОСТАВ НЕФТИ И ЕЕ ПОВЕДЕНИЕ В МОРЕ

СОСТАВ НЕФТИ, МЕТОДЫ АНАЛИЗА В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

Нефть - природный продукт. Процесс образования осадков определяет состав нефтей, который различается в зависимости от месторождения. Однако общим для различных нефтей является доминирование среди других компонентов (от 50 до 98%) УВ, причем некоторые из этих продуктов близки по составу к современным биосинтезированным УВ.

Среди УВ в нефтях преобладают алканы, нафтеновые и ароматические соединения (рис. 4.3.3.2.1).

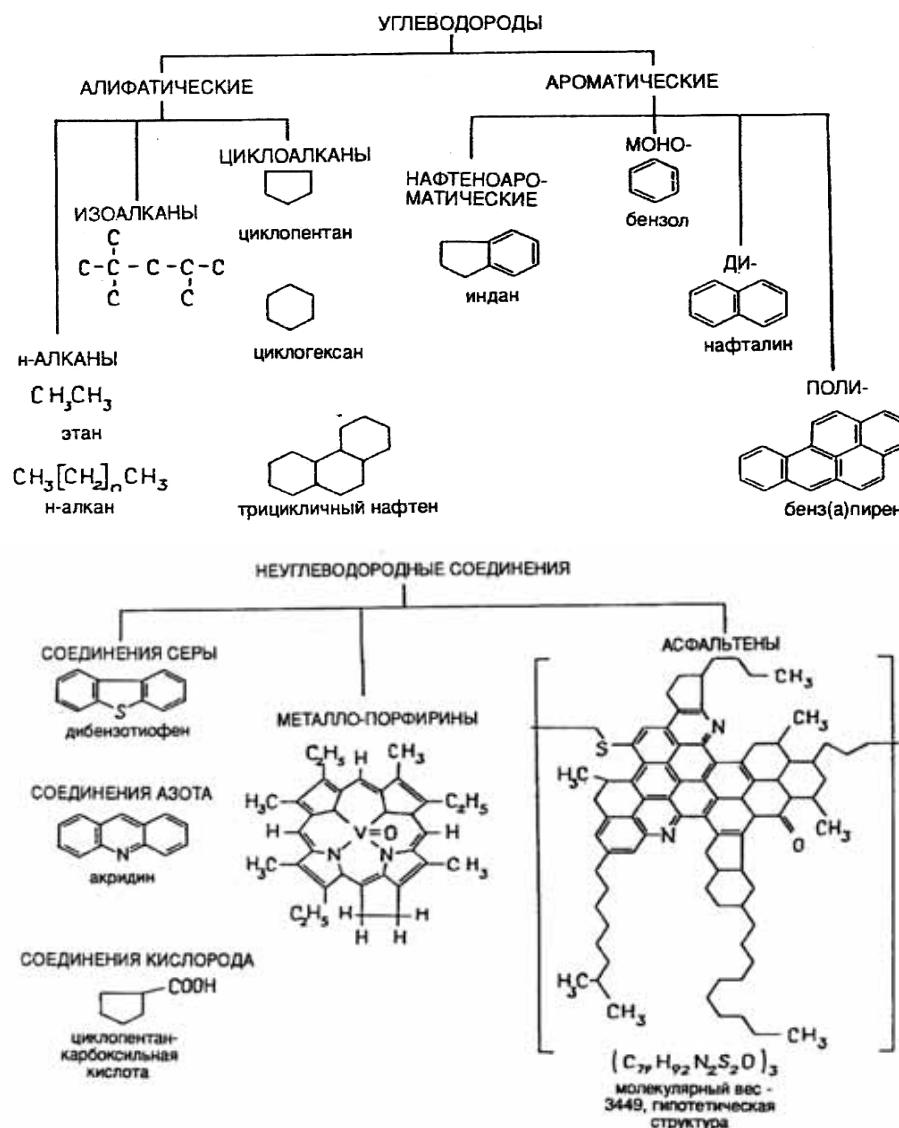


Рис. 4.3.3.2.1. Структура соединений нефти.

Алканы (парафины, включающие газы метан, этан), содержат до 60 атомов углерода. Помимо алканов с прямыми цепями, которые характеризуются монотонным распределением гомологов (отношение четных к нечетным гомологам - СРІ около 1), существуют алканы с разветвленными цепями - изо-алканы. Наиболее распространенные из них - пристан (i-C₁₉) и фитан ((i-C₂₀). Алканы сравнительно малотоксичные соединения и легко поддаются биохимическому разложению. Однако чем более разветвлена цепь, тем труднее идет разложение. Чем меньше число атомов углерода, тем более летучи соединения, тем лучше они растворяются в воде и разлагаются микроорганизмами.

Циклоалканы (нафтены) с 5-6 атомами углерода, образующие кольцо, составляют 30-60% нефти. Помимо циклопентана и циклогексана в нефтях содержатся

бициклические и полициклические нафтены. Эти соединения очень устойчивы и плохо поддаются биоразложению.

Ароматические соединения могут составлять до 10% в сырой нефти, тогда как в нефтеносных сланцах из каменного угля их количество может достигать 15% [Загрязнение Арктики..., 1998]. Среди них присутствуют летучие соединения, такие как бензол, толуол, ксилол; нафталины и полициклические ароматические УВ - ПАУ, которые характеризуются повышенным содержанием алкилированных гомологов. Для нефтей соотношение Σ метилфенантрены/фенантрены, Σ метилхризены/хризены меняется от 2.30 до 3.95, а в ОВ осадочных пород от 0.90 до 2.60 [Garrigues et al, 1988]. Некоторые микроорганизмы обладают способностью разлагать именно эти ПАУ.

Помимо УВ в нефтях присутствуют различные другие вещества, среди которых особое значение имеют соединения содержащие серу (до 10%), жирные кислоты (до 5% кислорода), азотные соединения (до 1% азота), а также металлы - ванадий, никель и кобальт. Соотношение V/Ni остается постоянным в различных географических и климатических условиях. На основании анализа 500 образцов различных нефтей было установлено, что «типичная» нефть содержит в среднем 57% алифатических УВ, 29% ПАУ, 14% асфальтенов и других соединений [Swan, et al., 1994].

Сырую нефть разделяют на нефтеперерабатывающих заводах на фракции:

- бензин, с температурой кипения до 200⁰С, включающий углеводороды с 5-12 атомами углерода;
- промежуточные дистилляты - керосин, дизельное топливо и газотурбинное топливо с температурой кипения от 169 до 375⁰С, и содержащий углеводороды с 9-22 атомами углерода (растворимые токсичные компоненты включают нафталин);
- газойль, котельное топливо, гудрон и смазочные масла с температурой кипения > 375⁰С, содержат соединения с 29-36 атомами углерода;
- остаток - соединения нефти с еще более высокими температурами кипения, напоминает асфальт.

Вопрос о происхождении нефти обсуждается в научной литературе очень давно, но до сих пор остается открытым. За два с лишним века предложены сотни вариантов нефтегазообразования на Земле.

В реальной геологической обстановке для образования нефти требуется оптимальное сочетание нескольких факторов: температуры, давления, состава вещества мантии и летучей части потока дегазации Земли [Кропоткин, 1986]. При невыполнении хотя бы одного из условий, синтез УВ не происходит; очевидно, поэтому УВ образуются лишь в определенных районах. Флюидами - носителями нефти могут быть только вода и

газы, находящиеся в более жестких термодинамических условиях, чем осадочная толща [Пиковский, 1993]. Горячая циркулирующая вода (от теплой до температуры выше 400⁰С), обеспечивает протекание единого непрерывного процесса - созревания ОВ, выделения ОВ и его миграции из пород [Симонейт, 1995]. При гидротермальной деятельности осуществляется наиболее высокая взаимная растворимость нефти и воды. Конвективный тепловой поток в местах активизации тектонических процессов связан с субвертикальными потоками нагретых флюидов или расплавов, разгрузка которых происходит на дне океана. Эти потоки влияют на ОВ современных осадков, привнося в него новые компоненты (в том числе и УВ) из глубинных зон земной коры или преобразовывая биогенные компоненты ОВ в процессе термолиза. Эти процессы - единственный существующий в природе механизм, посредством которого нефть может переноситься из мест ее образования до мест залегания; скорее всего в них принимает участие и ОВ окружающих осадочных пород, не исключая микроорганизмы [Пиковский, 1993]. Газогидротермальный процесс образования нефти предполагает тесную связь нефте- и рудообразования. В природных нефтях обнаружено более 60 микроэлементов.

Определение содержания нефти и нефтепродуктов в природных объектах является сложной аналитической задачей, что вполне понятно, если учесть многокомпонентность и изменчивость ее состава. С аналитической точки зрения принято считать, что термины «нефть» и «нефтепродукты» относятся лишь к тем компонентам сырой нефти и продуктам ее переработки, которые представляют собой неполярные и малополярные соединения, растворимые в органических растворителях (гексан, хлороформ, четыреххлористый углерод и др.). По существу – это алифатические, циклические и ароматические УВ, которые составляют в сумме до 90% сырой нефти и нефтепродуктов. Важно отметить при этом, что наряду с нефтяными УВ из анализируемых проб будут экстрагироваться другие (природные) УВ с аналогичными свойствами, но не связанные с присутствием в пробах нефти. Как показано ниже, это обстоятельство играет решающую роль при интерпретации данных об уровнях нефтяного загрязнения морской среды. Поэтому современная система экологического мониторинга из-за сложности анализа основана на определении содержания УВ, которые называют нефтяными (НУ). Так, при оценке нефтяного загрязнения природных и сточных вод условно ограничивают их только суммой неполярных и малополярных УВ, экстрагируемых гексаном или четыреххлористым углеродом и не сорбируемых из этих растворов оксидом алюминия [Руководство..., 1993]. Таким образом, понятие нефтяное загрязнение подменяется понятием углеводородное загрязнение, а роль нерастворимых компонентов нефти, а также полярных веществ в ее составе

игнорируется. Для анализа содержания в воде АУВ обычно применяют спектрофотометрический анализ в инфракрасной области спектра (ИК-спектрофотометрия). В России этот метод используется как арбитражный в практике контроля нефтяного загрязнения природных вод [Руководство..., 1993]. Суммарное определение УВ иногда выполняют с помощью флуоресцентного анализа, который широко использовался в некоторых региональных программах мониторинга нефтяного загрязнения морей [Справочники и руководства..., 1984].

ИК- и флуоресцентный методы измеряют суммарное содержание УВ, как продуцированных морскими организмами, так и нефтяных, поэтому все реже используются для выявления последних. Сопоставление разных методов [Немировская, 2004, Chapman, Kimstach, 1996] показывает, что данные ИК-спектрофотометрии и флуоресцентного анализов могут расходиться в 100 и более раз из-за различий в их селективности. Первый из них определяет в основном АУВ, а второй – ПАУ, концентрация которых в природных образцах существенно (обычно в сотни раз) ниже, чем АУВ. Метод ИК-спектрофотометрии дает завышенные концентрации, поскольку определяемые этим методом АУВ поступают в море не только и не столько с нефтью, сколько за счет природного биосинтеза в морских организмах. Точно так же рекомендованный международными организациями (МОК/ВМО) флуоресцентный метод имеет существенные ограничения и ошибки при оценке нефтяного загрязнения морей [GESAMP, 1993]. Для анализа и идентификации индивидуальных ПАУ используют газовую либо высокоэффективную жидкостную хроматографию, а также масс-спектрометрию.

К сказанному выше надо добавить, что разброс результатов определения нефтяных УВ в морской среде усугубляется разнообразием применяемых методов отбора проб и их первичной обработки, а также использованием многочисленных схем экстракции УВ с широким набором органических растворителей [Немировская, 2004].

ПОВЕДЕНИЯ НЕФТИ В МОРЕ

Нефть и нефтепродукты, попадающие в водную среду естественных водоемов, очень скоро перестают существовать как исходные субстраты. Их судьба характеризуется последовательными процессами: испарением, эмульгированием, растворением, окислением, образованием агрегатов, седиментацией, биодegradацией, включающей микробное разрушение и ассимиляцию планктонными и бентосными организмами (рис. рис. 4.3.3.2.2; 4.3.3.2.3) [Израэль, Цыбань, 1989; Немировская, 2004; Патин 2009; GESAMP, 1993; ИТОПФ; 1999; АМОР, 2007]. Поэтому в море нефть может

находиться в различных миграционных формах, включающих: поверхностные пленки (слики); эмульсии (типа «нефть в воде» и «вода в нефти»); нефтяные агрегаты (комочки, tar balls); растворенные формы; взвешенные формы; сорбированные донными осадками; аккумулированные водными организмами (рис. 4.3.3.2.2).

Нефтяные разливы относятся к числу наиболее сложных и динамичных явлений распределения примесей в море. При аварийных разливах доминирующей формой является слик - **поверхностная нефтяная пленка**. Для количественного описания подобных разливов разработаны многочисленные методы и математические модели. Все они весьма условны, так как каждый разлив по-своему уникален и неповторим из-за практически бесконечного набора природных и антропогенных факторов. Распространение нефтяного слика на поверхности моря происходит за счет процессов растекания и адвекции. Адвекция возникает под влиянием ветров и течений и зависит от движения водных масс: течений и циркуляции. Нефть, так же как поверхностная вода, дрейфует со скоростью, составляющей несколько процентов от скорости ветра, что позволяет предсказать направление ее движения. По приблизительным оценкам [Герлах, 1985] скорость перемещения нефтяных сликов составляет 60% скорости течения и 2-4% скорости ветра.

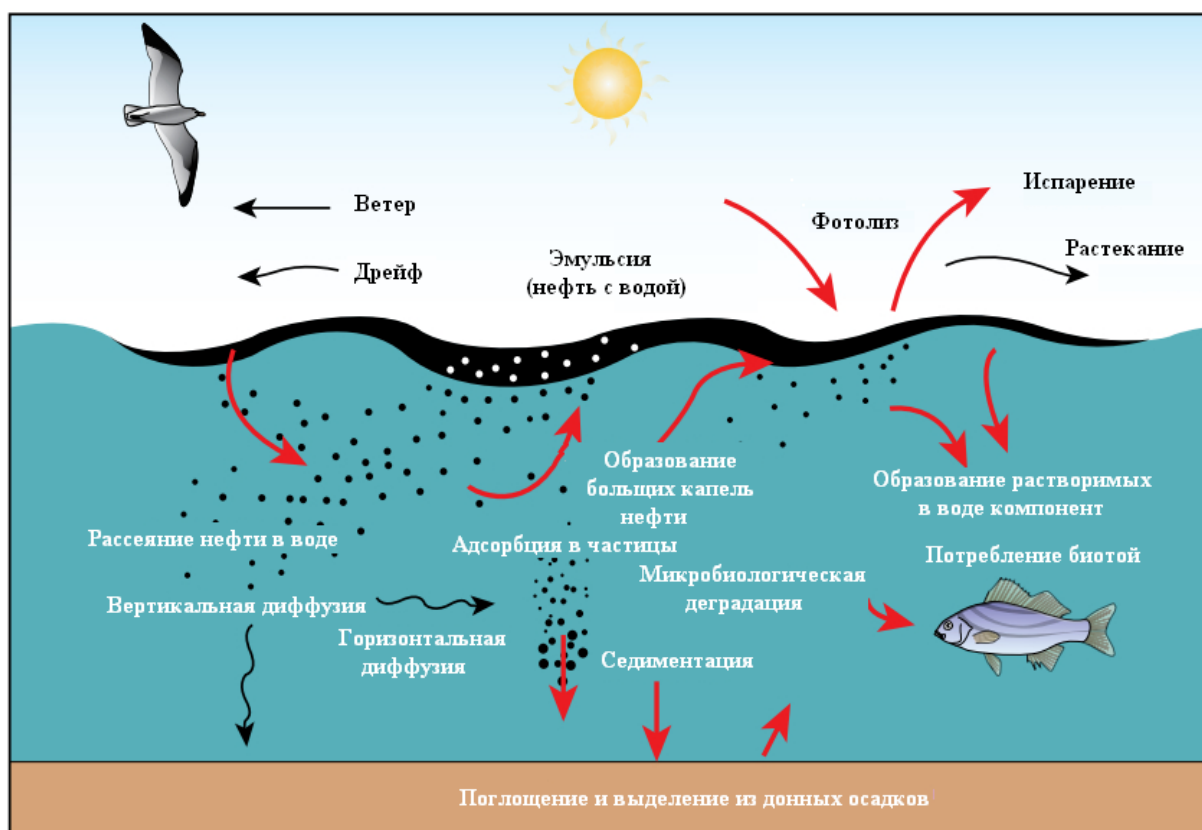


Рис. 4.3.3.2.2. Важнейшие процессы, происходящие с нефтью в море [АМАР, 2007].

В первые часы существования нефтяного slicka доминируют физико-химические процессы (рис. 4.3.3.2.3). Образование равномерных пленок определяется содержанием в нефтях высокомолекулярных соединений, слабо трансформирующихся под воздействием внешних факторов. Поэтому при содержании асфальтенов более 1%, нефти плохо растекаются по морской поверхности [Бреховских и др., 1988]. Растекание определяется динамическим равновесием между силами гравитации, инерции, трения, вязкости и поверхностного натяжения и в значительной степени определяется физико-химическим составом нефти.

По мере утончения пленки, и особенно после достижения критической толщины (около 0.1 мм), она начинает разбиваться на отдельные фрагменты, которые могут переноситься на большие расстояния от места разлива. При этом под действием волн нефть переходит в поверхностный слой воды (диспергируется). Одновременно происходит образование стойких эмульсий (в основном нефть в воде) в виде утолщенных нефтеводных линз, скорость и направление дрейфа которых определяются конкретной гидрометеорологической обстановкой.

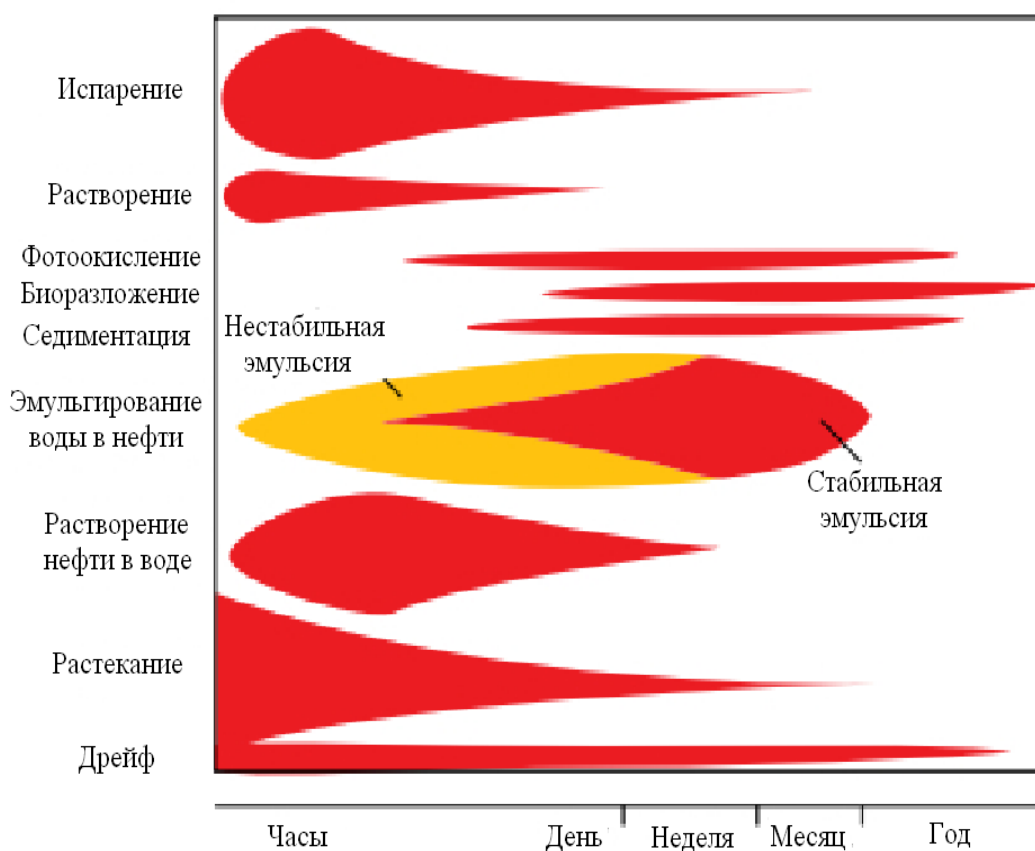


Рис. 4.3.3.2.3. Физико-химические процессы изменения нефтяных пленок со временем [АМАР, 2007]

Растворение УВ и других соединений нефти не играет существенной роли при нефтяных разливах (<1% от исходного объема) [АМАР, 2007]. Однако растворяются наиболее токсичные низкомолекулярные арены, а также полярные соединения, образование которых происходит при деградации других нефтяных компонентов. Из экспериментальных данных следует, что растворимость разных типов нефтей в морской воде колеблется в пределах 3-30 мг/л [NAS, 2003]. Растворимость алканов уменьшается при 25⁰С от 1.3 x10² ppm для *n*-C₁₇ до 7.57x 10⁻⁵ ppm для *n*-C₃₅. Для изомерных пар полиаренов: фенантрен/антрацен, хризен/трифенилен, перилен/бенз(а)пирен существенным является величина L/B, характеризующая форму молекулы (отношение максимальной длины к максимальной ширине при прямоугольном охвате молекулы, указывающее на ее форму), и растворимость уменьшается от фенантрена до бенз(а)пирена на 6 порядков [Freeman et al., 1994]. В отличие от испарения, переход УВ в растворенное состояние растянут по времени и в большей степени зависит от гидродинамических и физико-химических условий морской среды. По некоторым оценкам скорость испарения в 2 раза превышает скорость растворения низкомолекулярных соединений [Патин, 2009], что предотвращает появление в воде наиболее токсичных ароматических компонентов нефти. В среднем лишь 1-3% (иногда до 15%) сырой нефти растворяется в воде.

Испарение компонентов нефти составляет от 10 до 40% от ее первоначального количества [Нельсон-Смит, 1977]. Степень испарения нефтяных пленок, прежде всего, определяется количеством летучих компонентов в нефти и температурой окружающей среды (табл. 4.3.3.3.1). В большей степени испаряются нефтяные компоненты с низкой температурой кипения. При этом большое значение имеет толщина пленки. Обычно нефтяные компоненты с кипением выше 200⁰ С испаряются в течение 24 часов в воде при температуре 13 °С. В Арктике температура поверхностных морских вод редко достигает 13 °С, и скорость испарения соответственно уменьшается. Сырую нефть можно поджечь только в течение получаса после разлива, поскольку по истечении этого времени в ней практически не остается летучих соединений.

Диспергирование - переход капель нефти в верхний слой воды, при этом их размер не превышает 0.02 мм [ASCE, 1996]. Диспергирование происходит при разрушении нефтяной пленки под действием ветра и течений. За счет большой удельной поверхности мелких капель, они одновременно распространяются в вертикальном и горизонтальном направлениях и быстро разлагаются в физико-химических и биологических процессах [Патин, 2009].

Эмульгирование - один из наиболее важных процессов при нефтяных разливах, который увеличивает объем нефтяного пятна в 2-5 раз. При этом нефть поглощает 50-80% воды, при этом образуется вязкая, очень стабильная эмульсия «шоколадный мусс» [АМОР, 2007]. Фрагменты и шлейфы таких муссов могут неделями дрейфовать на поверхности моря или в подтопленном состоянии. Образование эмульсии зависит от состава нефти и в значительной степени от количества полярных соединений и поверхностно-активных веществ, а также состояния морской поверхности (скорость ветра должна превышать 5м/с). При этом резко замедляются все процессы самоочищения моря и выветривание нефти (испарение, диспергирование и биодegradация). В солнечную погоду и в условиях спокойного моря, а также при выносе на берег устойчивость эмульсий снижается и они могут снова расподаться на нефть и воду.

Таблица 4.3.3.3.1

Воздействие температуры на физико-химические свойства и поведение нефти на морской поверхности [АМАР, 2007]

Свойство	Воздействие в интервале температур 0-25 ⁰ С	Влияние на поведение нефти
Плотность	870 кг/м ³ (0 ⁰ С) до 850 кг/м ³ (25 ⁰ С); (~0.1% на 1 ⁰ С)	При понижении температуры скорость растекания нефти уменьшается, и она дольше остается в толще воды. При этом изменяется скорость седиментации и переход нефтяных компонентов в донные осадки
Вязкость	Вязкость увеличивается в 2-4 раза при уменьшении температуры от 25 ⁰ до 0 ⁰ С	Если нефть переходит в гелеобразное состояние при понижении температуры (точка текучести нефти из моря Бофорта 5 ⁰ С), то она будет дольше существовать на водной поверхности
Растворимость	При уменьшении температуры от 25 ⁰ до 0 ⁰ С в 4 раза уменьшается растворимость	При понижении температуры уменьшается растворимость нефти, и водорастворимые компоненты дольше сохраняются в пленке.
Летучесть	При уменьшении температуры от 25 ⁰ до 0 ⁰ С в 10 раз уменьшается скорость	При понижении температуры снижается парциальное давление и соответственно уменьшается скорость испарения. Нефть обогащается менее летучими

	испарения	компонентами, легче образуется водонефтяная эмульсия (шоколадный мусс). Снижение испарение уменьшает изменения в свойствах нефти
--	-----------	--

Нефтяные агрегаты (tar balls) - конечные продукты трансформации нефтяных пленок и стойких эмульсий, (особенно эмульсий нефть /вода). На образование агрегатов расходуется от 5 до 30% разлившейся нефти. Они выносятся из динамически активных и накапливаются в относительно спокойных зонах и на побережье. В некоторых случаях загрязнение пляжей связывают не только с морскими перевозками и авариями, но и с последствиями добычи нефти и газа на морском шельфе, или с природными высачиваниями из толщи осадков [Немировская, 2004; NAS, 2003]. Проведенные исследования трансформации нефтяных агрегатов в береговой зоне показали, что в течение года после разлива мазута в наибольшей степени изменяется состав алканов. Соотношение асфальтеновой и масляно-смолистой фракций практически не менялось, и доля последней составила около 90% [Немировская, 2004]. По-видимому, изменение структурно-группового состава нефтеостатков, процесс в достаточной степени длительный. В Арктике даже через 8 лет после аварии танкера "Eхxon Valdes" в донных осадках наименее выветренной оказалась асфальтеновая фракция битумоидов [Michel, Hayes, 1999].

Глубина захоронения нефтеостатков определяется волновой энергией, конфигурацией берега и видом осадка [Prince, Bragg, 1997]. Максимальная глубина захоронения агрегатов приходится на участки побережья с высокой энергией волны и песчаным субстратом. К участкам побережья с обрывистыми берегами нефть, из-за волнового отражения, не может приблизиться, и побережье практически не загрязняется. Механическое дробление агрегатов не играет существенной роли в их деструкции. Это относится как к высоковязким "гудроновым" агрегатам, так и к комочкам "шоколадного мусса", которые выдерживают динамические нагрузки, возникающие при волнении моря. Последнее, необходимо учитывать при разработке средств предотвращения нефтяного загрязнения морской среды нефтью и борьбы с последствиями нефтяных разливов.

Седиментационные процессы большое значение приобретают в прибрежных районах, где много взвеси (особенно минеральных частиц). В этих условиях концентрация нефти может достигать 120-300 мг/г глинистой взвеси, а в речных и эстуарных водах – до нескольких процентов от веса взвеси, причем с понижением температуры [McCourt, Shier, 2001].

Флокуляция - другой механизм взаимодействия нефти и взвеси в толще морской воды. Нефтяные капли оседают на поверхности минеральных (чаще всего глинистых) частицах микронного размера диспергированных в воде [Braggs, Owens, 1995]. Образовавшиеся при этом устойчивые водо-нефте-минеральные комплексы ограничивают слипание нефтяных капель, препятствуют их сплыванию на поверхность воды, замедляют процессы выветривания нефти, повышают скорость ее биodeградации и способствуют осаждению нефти на дно. Исследование последствий аварии танкера “Еххон Valdes” показали, что флокуляция выброшенной на берег нефти в зоне прибойной активности усиливает процессы самоочищения береговой полосы от нефтяных остатков.

Одновременно с седиментацией нефти в прибрежных районах может происходить **биоседиментация**, т.е. поглощение эмульгированной и диспергированной в воде нефти зоопланктонными организмами-фильтраторами. (копеподами). При этом преобразованная нефть осаждается на дно вместе с остатками отмирающих организмов и их метаболитами. Однако вклад таких процессов даже в прибрежных водах считается незначительным [NAS, 2003].

Гравитационное осаждение нефти обычно происходит в мелководных заливах, бухтах, эстуариях при длительном нахождении нефти в воде в районах с малыми скоростями течений и замедленным водообменом. Концентрации нефтяных УВ в песчаных осадках таких акваторий обычно превышают 100 мг/кг.

Фотоокисление химических компонентов, происходящее под воздействием ультрафиолетовой части солнечного света, не играет существенной роли в балансе содержания нефти на поверхности и в толще морской воды [AMAP, 2007]. Вместе с тем надо учитывать, что процессы фотоокисления приводят к образованию защитных слоев на поверхности вязких смолистых компонентов, которые часто появляются после нефтяных разливов, и тем самым повышают их стабильность в море [Патин, 2009]. В высоких широтах при плохой освещенности, сильной облачности и в штормовую погоду фотоокисление играет подчиненную роль.

Биodeградация – наиболее важный процесс трансформации нефти после разлива. Многие бактерии и некоторые виды грибов способны разлагать нефтяные компоненты и особенно УВ [AMAP, 2007]. Обладая многофункциональными ферментными системами и высокой биологической активностью, микробные сообщества контролируют не только морские биогеохимические циклы углерода, но и поддерживают баланс всех органических соединений в море, включая не только сырую нефть и алкановые углеводороды, но и ПАУ. Оценки скорости биodeградации нефтяных УВ в толще

морской воды при низких температурах [Baker et al., 1991; Израэль, Цыбань, 1992; Коронелли и др., 1994; АМАП, 1998; Ильинский, Семенов, 2001] остаются пока противоречивыми, а вопрос о соотношении интенсивности процессов поступления и распада нефти в арктических морях требует дополнительных исследований. Было установлено, что нефтеокисляющая активность микрофлоры усиливается во время разливов даже при низких температурах [Ильинский, Семенов, 2001]. Кроме того, оказалось, что в экосистемах Норвежского и Баренцева морей, несмотря на низкие температуры, происходит интенсивное преобразование как автохтонного, так и аллохтонного ОВ [Агатова и др., 2001]. Микрофлора ледовых экосистем отличается высокой активностью окислительно-восстановительных и гидролитических процессов (благодаря низким энергиям активации), сопоставимой со скоростями этих процессов в умеренных широтах. Однако лишь немногие из морских микроорганизмов способны к окислению и разложению нефтяных УВ. В частности после аварии танкера “Ехон Валдес” была выявлена лишь одна группа бактерий (род *Alcanivorax*), которые определяли скорость разложения нефти [Nagayama et al, 2004]. Их активность заметно возрастала в присутствии биогенных элементов.

Различаются два основных механизма микробного разложения нефти в море [NAS, 2003]. Первый – представляет биохимические реакции с участием ферментов, предназначенных для детоксикации УВ. Таким способом происходит окисление гидрофобных ПАУ и превращение их в более мелкие и растворимые в воде молекулы, которые легче выводятся из живых клеток. Другой механизм, который действует наряду с первым, сводится к процессу аэробного дыхания микроорганизмов, т.е. использования УВ в качестве субстрата для их жизнедеятельности (источника энергии).

Биодеградация УВ определяется строением их молекул. По способности к разложению микроорганизмами УВ образуют ряд: алканы>изо-алканы>нафтены>ПАУ. С увеличением молекулярного веса и усложнением молекулярной структуры УВ скорость их микробной деградации снижается. В тоже время было установлено, что до 80% БП может быть разрушено микроорганизмами в морях Арктики [АМАП, 2007]. Наибольшая активность микроорганизмов наблюдалась в северной части Берингова моря и в южной части Чукотского моря. Летом в верхнем 45 м слое воды на севере Берингова моря бактериопланктон способен разложить от 20 до 90 мкг/м²/сутки БП. Скорость биодеградации БП в Восточно-Сибирском море составляла всего 47-58% от величин, определенных в Беринговом море.

Трансформация пленок нефти зависит от концентрации бактерий, температуры воды, толщины пленки и времени контакта [Бреховских и др., 1988]. Вследствие

снижения своей активности, микроорганизмы даже при большой численности не могут полностью разрушить пленку. Поэтому тонкие пленки могут оказывать заметное влияние на процессы тепло- и массообмена между водой и атмосферой в водоемах, расположенных в северных широтах, т.е. в водоемах с низкой температурой воды и слабо развитым бактериопланктоном. В опытах с пленкой толщиной 2.5 мкм при комнатной температуре для всех испытуемых нефтей наблюдался скачкообразный рост скорости испарения между 25-м и 26-м часом, т.е. существует явно выраженная лаг-фаза. Однако это справедливо только при достижении определенного порога концентрации бактерий, который в опытах составил 2.6 млн. клеток по общему счету. При толщине пленок 30 мкм влияние бактерий не столь очевидно, и в некоторых случаях их деятельность не приводила к разрушению пленки даже при максимальных концентрациях.

Такая же ситуация наблюдалась при толщине пленки 2.5 мкм, но при температуре 3-4⁰ С. Вследствие снижения своей активности, микроорганизмы даже при большой численности не способны полностью разрушить пленку. Поэтому тонкие пленки могут оказывать заметное влияние на процессы тепло- и массообмена между водой и атмосферой в водоемах, расположенных в северных широтах, т.е. в водоемах с низкой температурой воды и слабо развитым бактериопланктоном.

ПОВЕДЕНИЕ НЕФТИ ПРИ НАЛИЧИИ СНЕЖНО-ЛЕДЯНОГО ПОКРОВА

Главная особенность арктических морей, которая радикально меняет всю картину поведения нефти (как и всех остальных загрязняющих веществ), состоит в том, что поверхность этих морей, как правило, половина года покрыта толщей льдов и снега. Низкая температура, господствующая большую часть года в Арктике, определяет переход воды во всех сферах (атмо-, гидро-, литосфере) в твердую форму, т.е. в лед [Лисицын, 2001]. В атмосфере — это преобладание снега, главного вида атмосферных осадков этой зоны. В морях — образование почти непрерывного ледового покрова на морской поверхности. На суше — возникновение покровных, горных и других видов оледенения, а также очень широкое распространение подземного оледенения (многолетней мерзлоты) которая в ряде мест продолжается далеко в море под толщей донных осадков. Морские льды – это не только важнейший накопитель поступивших из атмосферы растворенных и взвешенных веществ (в том числе АУВ и ПАУ), но и главная транспортная система, которая обеспечивает перенос этих веществ по поверхности океана на сотни и тысячи километров [Лисицын, 2001]. Кроме того, морской лед в арктических морях (в отличие от других морских регионов) создает два дополнительных

фазовых барьера – верхняя и нижняя граница ледового покрова, которые существенно влияют на поведение нефти и других токсикантов в морской Арктике (рис. 4.3.3.2.4; табл. 4.3.3.3.2).

Изучение последствий нефтяных разливов в Арктике [АМАП, 1998; Thomas, 1984; Prince, Bragg, 1997] показало, что для таких ситуаций характерно: замедление скорости испарения легких фракций; повышение плотности сырой нефти, снижение ее текучести, ограничение подвижности нефти за счет ее абсорбции на поверхности льда и накопления в пористых наслоениях, каналах и пустотах ледового покрова.

Потери от испарения нефтяной пленки зависят от ледовой обстановки. Распространение нефтяных пленок не происходит в плотных льдах, что обусловлено увеличением их толщины. Проведение экспериментов по испарению нефтяных пленок с водной поверхности установили, что в водах свободных ото льда потери от испарения для легких нефтей достигали 40%, а при наличии битого льда составляли всего 20- 25 % (рис. 4.3.3.2.4). Как показал разлив нефти из танкера «Эксон Валдез» в море Бофорта, испарилось лишь 20% от общего количества [АМАП, 1998]. Поэтому, в высокоширотной Арктике, и особенно в водах с наличием льда испарение в целом идет медленнее.

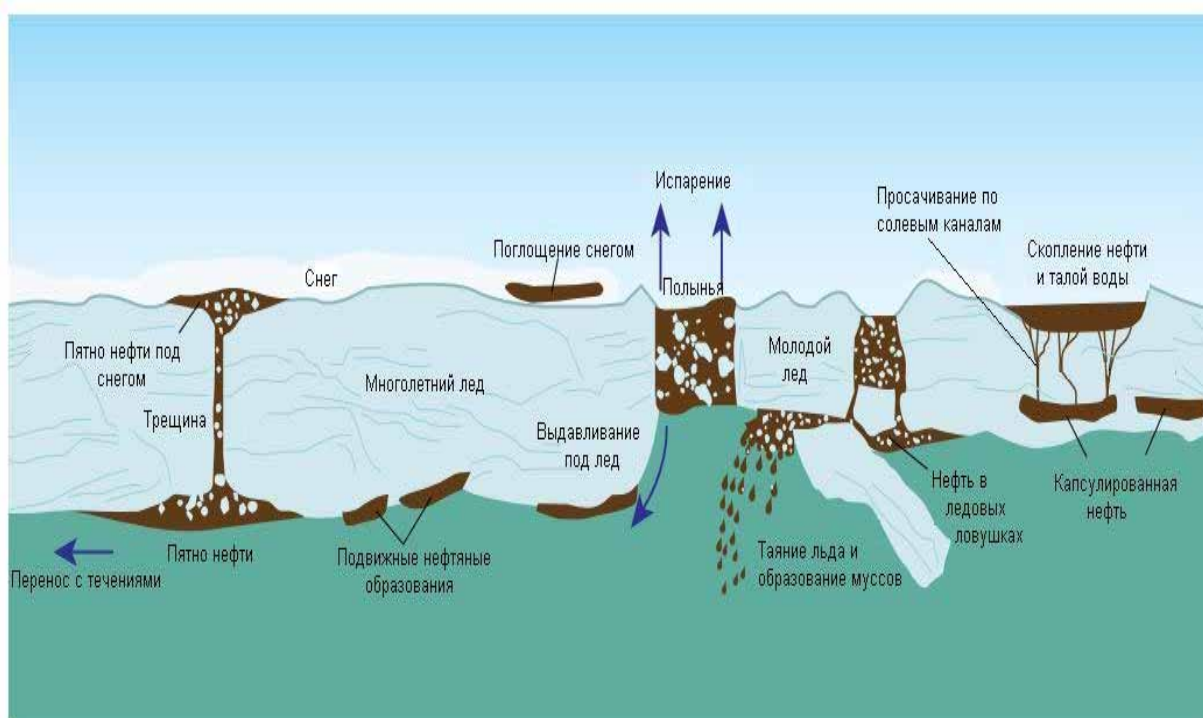


Рис. 4.3.3.3.4. Схема миграции нефти при наличии снежно-ледяного покрова

В отличие от разливов в районах с умеренным климатом, естественная очистка после выбросов нефти в Арктике может длиться не годы, а десятилетия. Волнение

усиливает испарение, но в то же время способствует и более быстрому образованию эмульсии «вода в нефти» и «нефти в воде». Из под воды нефть испаряться уже не может. Бензин испаряется быстро и полностью исчезает с поверхности воды, а мазут практически не испаряется [Thomas, 1984].

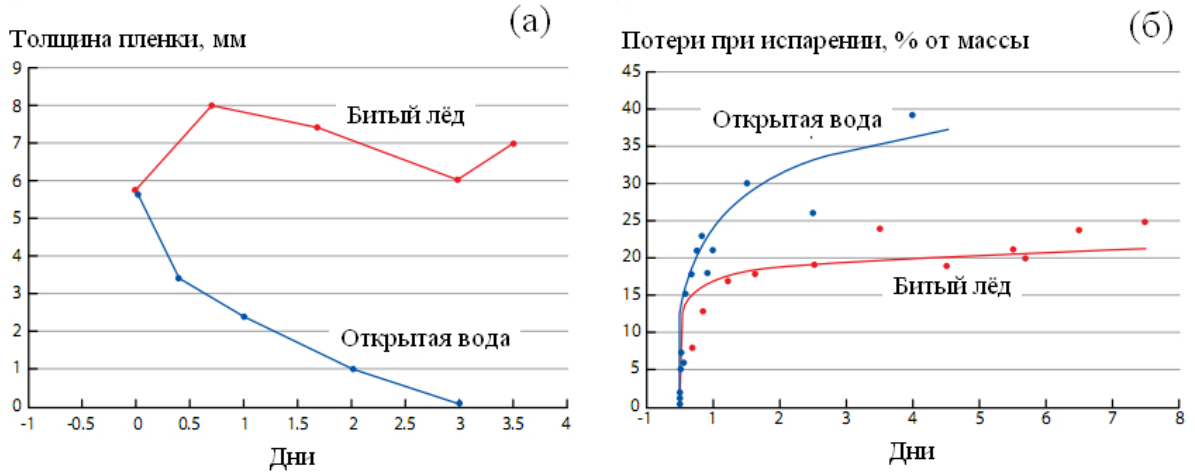


Рис. 4.3.3.2.5. Изменения толщины нефтяной пленки (а) и ее вязкости (б) на чистой воде и в присутствии битого льда во время аварии судна «Haltenbank-89» [Brandvik и др., 2004]

Эмульгирование во льдах почти полностью подавляется из-за ослабления волновой деятельности и как следствие низкой турбулентности поверхностного слоя воды (рис. 4.3.3.2.6). При температуре около 0°C плотность нефти и нефтепродуктов обычно становится больше плотности льда, и поэтому лед как бы наползает на нефтяную пленку. Этому способствуют также ветер и течения. Установлено, что при скорости ветра 12 м/с, скорости течения 0.5 м/с и толщине льда 15-45 см нефть легко загоняется под лед [Воробьев и др. 2005].

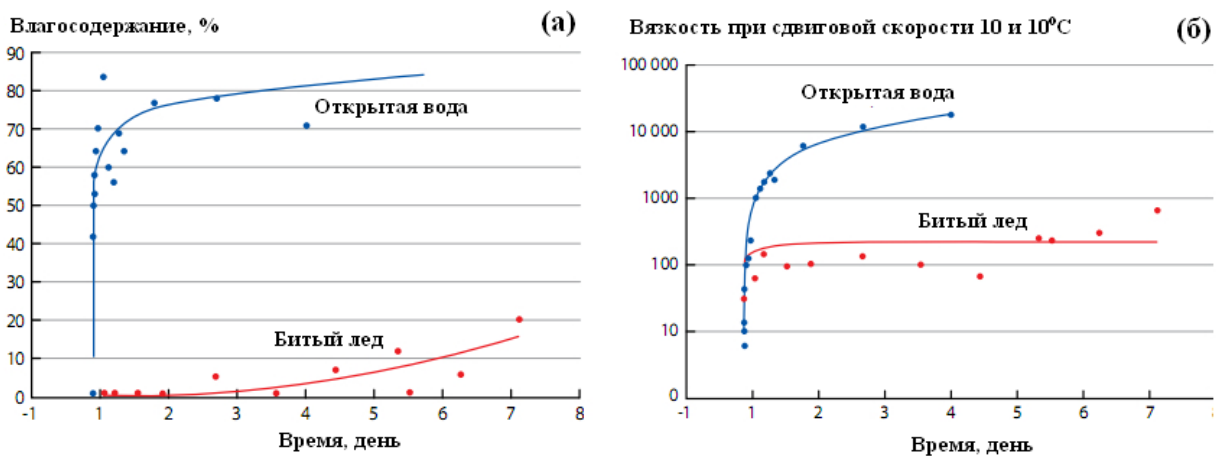


Рис. 4.3.3.2.6. Динамика изменения эмульгирования сырой нефти (а) и ее вязкости (б) на открытой воде и в присутствии битого льда во время аварии судна «Haltenbank-89» [Brandvik и др., 2004].

Шельфовые моря, которые производят и «экспортируют» большие объемы льда, особенно эффективны в транспортировке разлитой нефти во внутренние районы Северного Ледовитого океана в соответствии с крупномасштабными режимами дрейфа паковых льдов. Например, нефть, разлитая в море Бофорта может циркулировать в круговороте этого моря в течение пяти или более лет [АМАП, 1998]. Тогда как разлив в Карском море или море Лаптевых может выходить из Арктики через Баренцево море или пролив Фрама в течение одного, двух лет. Возможность крупномасштабного влияния нефти на тепловой режим арктических морей, вызванного снижением альбедо снежно-ледяного покрова загрязненного нефтью, приводит к таянию льдов в весенне-летний период. Даже незначительное изменение альбедо приводит к интенсивному таянию льдов [Измайлов, 1999]. Поэтому значительное нефтяное загрязнение снежно-ледяной поверхности может привести к изменению количества льдов в Арктическом Бассейне.

Перемещение ледового пятна вместе со льдом происходит преимущественно под действием ветра. В условиях пониженной температуры и ограниченного притока солнечной радиации и кислорода замедляется бактериальный и фотохимический распад УВ. Основные отличия поведения нефтяных пленок на чистой воде и в ледовых условиях сведены в табл. 4.3.3.2.2.

Из физико-химических свойств наиболее важно увеличение плотности нефтей с понижением температуры воздуха. Плотность многих тяжелых нефтепродуктов при 0⁰С даже в невыветренном состоянии может превышать плотность льда и приближаться к плотности воды. Этому процессу способствует выветривание нефтей. В частности, для нефти Норман Велз, испарившейся на 42%, плотность при 0⁰С возрастает с 0.83 до 0.92 г/см³, увеличиваясь в 1.11 раз [Bobra, Fings, 1986].

Таблица 4.3.3.2.2.

Поведение и выветривание нефти в условиях открытой воды и в присутствии льда [DeCola et al, 2006]

Процессы	Открытая вода	Лед на акваториях
Перенос и диспергирование	Толщина слоя нефти после разлива уменьшается, что приводит к увеличению площади нефтяной пленки	Лед действует как физический барьер и препятствует распространению. Нефти, которая сохраняется в виде утолщенных слоев и пленок
Дрейф	Нефть дрейфует в соответствии с силой и направлением ветра и течения	Нефть дрейфует независимо ото льда при степени ледового покрытия 30%. При повышении ледовитости (60-70% и выше) нефть перемещается вместе со льдом.
Испарение	Относительно быстрое испарение с поверхности тонких пленок	Замедление процесса в местах, где нефть накапливается в виде толстых слоев

Эмульгирование	Процессы усиливаются в условиях сильного волнения. Скорость образования эмульсий и их стабильность зависят от типа нефти	Процессы замедляются при увеличении толщины пленок нефти. Образование эмульсий может быть исключено в ситуациях, когда ледовый покров блокирует волновую активность
----------------	--	---

Модельные эксперименты с нефтью в присутствии снежно-ледяного покрова

Теоретические расчеты, учитывающие процессы взаимодействия нефтепродуктов с морским льдом трудноосуществимы. Основным и пока единственным методом изучения поведения нефтепродуктов (характера распространения, скорости миграции, характеристик энергомассообмена) остаются натурные исследования. Эксперименты показали, что лед способен аккумулировать нефть в количестве до 25% от собственной массы [Fingas, Hollebhone, 2003; Немировская, 2004]. Скорость миграции нефтяных УВ вверх по капиллярам и каналам во льду (после выведения из него солей в летнее время) достигает 8 см/сутки. По расчетным оценкам [Glover, Dickins, 1999], в арктических условиях ледовые поля способны удерживать до 1 миллиона баррелей нефти на одну квадратную милю ледового покрова, а скорость их дрейфа достигает 150 км в месяц в зимнее время. Эта аккумулированная во льдах нефть практически не подвергается трансформации, и поэтому при таянии и ломке льдин она почти полностью переходит в воду.

Скорость процессов испарения и деградации нефти на поверхности льда зависит, прежде всего, от режима ветра, температуры и наличия биогенных элементов [Измайлов, 1999]. Даже зимой через 10 суток экспозиции на поверхности пакового льда оставалось менее 50% дизельного топлива.

В модельных экспериментах при введении нефти в лотки со снегом происходило перераспределение АУВ между замершей водой и твердыми частицами взвеси, так как содержание АУВ_в превышало их концентрации в растопленной воде в 3-5 раз. При выдерживании лотков на улице с января по март (56 суток) испарилось 87% от исходного количества УВ, а в реперной пробе (без нефти) содержание АУВ возросло в 4.5 раз (табл. 4.3.3.2.3). Это означает, что содержание АУВ значительно изменяется при низких и отрицательных температурах, а снежный покров играет роль планшета - накопителя загрязняющих веществ, поступающих из окружающей среды.

Таблица 4. 3.3.2.3.

Изменение концентраций УВ в снеге в процессе выветривания [Немировская, 2004]

Образец	Время,	Объект	Концентрация
---------	--------	--------	--------------

	сутки		мг/л	% к исходному
Тюменская	Исходная		760	
Нефть	22	раствор.	207	27
	49	раствор.	114	15
	56	раствор.	99	13
		взвеш.	107	
Дизельное	Исходная		403	
топливо	22	раствор.	145	36
	49	раствор.	77	19
	56	раствор.	52	13
		взвеш.	64	
Реперная	22	раствор.	0.17	
Проба	56	раствор.	0.63	
		взвеш.	2.86	

Лед, в основном, аккумулирует загрязняющие вещества уже имеющиеся в водоеме, и, в значительной степени, ограничивает естественную способность водоемов к самоочищению, так как на его поверхностях над и под водой может сорбироваться нефть. Показательны в этом плане данные, полученные в Финском заливе. Наиболее высокое содержание УВ обнаружено в верхней (3.74 мг/л) и нижней (6.0 мг/л), по сравнению со средней (1.5 мг/л), частях керна. При разделении керна на более тонкие слои градиент концентраций между поверхностью, дном и серединой был еще больше. Лед может также сорбировать нефть при попадании на слики. Как показали модельные опыты, поглощение нефтей "гладким льдом", полученным в морозильной камере, не превышало 15-18% разлитой нефти (табл. 4.3.3.2.4). При этом продолжительность эксперимента и свойства самих нефтей не оказывало существенного влияния на поглощение их льдом. Разброс данных, скорее всего, связан с неоднородностью пленок нефти и вариациями в размерах кусков льда. Визуально нефть сорбировалась лишь нижней поверхностью льда. Лед легко отмывался от нефти водой, содержание нефти в промытых кусках льда в среднем составило 0.5%. Эти результаты согласуются с данными финских исследователей [Wilkman, 1985], полученных в опытном бассейне с пленкой нефти, толщиной около 3 мм и кусками битого льда. Лед сорбировал 10% разлитой нефти, которая покрывала лишь поверхностный слой льда толщиной приблизительно 1 мм. В других экспериментах также было установлено [Bobra, Fingas,

1986], что поглощение свежей нефти как битым (рыхлым), так и более гладким льдом не превышает 5-10%. Во всех ситуациях нефть не налипала на лед, а находилась либо в воде, либо в ледяной каше. Однако рыхлой нижней поверхностью льда она сорбировалась значительно легче, чем гладкой внешней.

Таблица 4.3.3.2.4.

Поглощение нефти «гладким льдом» при толщине пленки 12.5 μm [Немировская, 2004]

Время, час	Нефть № 1, концентрация			Нефть № 2, концентрация		
	мг/пробе	мг/см ²	% поглощения	мг/пробе	мг/см ²	% поглощения
0	4.6	0.74	18.0	6.6	1.05	26.9
0.5	2.6	6.10	10.2	2.8	0.46	12.0
1.0	4.2	0.67	15.8	4.6	0.73	18.8
1.5	3.3	0.53	13.6	3.6	0.74	15.9

Для изучения поглощения нефти естественным льдом был отобран керн диаметром 14.5 см и высотой 40 см, который помещали в сосуд так, чтобы его нижняя часть соприкасалась с нефтью. Сосуд был выставлен на улицу. Через 15 дней керн был извлечен из сосуда и разделен на части, в которых определили содержание АУВ. Несмотря на то, что визуальных признаков проникновения нефти в толщу льда не было видно, в нижней части (8 см от дна) содержание АУВ было в 17 раз больше, чем в верхней. Близкие результаты были получены в натурных экспериментах, проведенных на Ладожском озере, а также канадскими и американскими исследователями в Арктике [Измайлов, 1999].

Лед способен аккумулировать нефтепродукты в количестве, эквивалентном 1/4 собственной массы. При этом ледовый покров проявляет эффект «промокашки», захватывая с загрязненной поверхности моря нефтепродукты. Эту мысль также подтверждает исследование УВ в районах с постоянными нефтяными поступлениями. Величина концентраций УВ во льду сопоставима с их содержанием в ПМС, так как лед при замерзании поглощает загрязняющие вещества с поверхности воды. В снеге концентрации УВ выше, что обусловлено большой загрязненностью атмосферы в зимний период (работа отопительных систем) и интенсивным их поступлением зимой в форме техногенных аэрозолей. Поэтому снежный покров становится накопителем аэрозольных загрязняющих веществ, поступающих из атмосферы.

Многочисленные эксперименты по разливу нефтепродуктов на многолетние льды показали (табл. 4.3.3.2.5), что в механизме их трансформации большое значение имеют такие факторы, как температура воздуха (сезон наблюдения) и наличие биогенных

элементов. Даже зимой через 10 суток экспозиции оставалось менее 50% разлитого дизельного топлива (ДТ). При этом главную роль в трансформации УВ приобретают ветровые процессы, которые разрушают нефтяную пленку на 50-70%; на долю фотоокисления, благодаря действию солнечной радиации, приходится 15-35%, а биологическая утилизация составляет всего 2-7% [Измайлов, 1999]. Наиболее интенсивно испарение пленок происходит при скорости ветра, превышающей 5 м/с, которое вызывает массопередачу УВ в атмосферу. Однако в этих экспериментах не учитывалось поглощение УВ льдами. Видимо поэтому в моделях без экрана и под экраном изменение концентраций УВ было близким.

Скорость миграции нефтяных УВ снизу вверх по капиллярам и каналам стока после весеннего поступления солей изо льда в воду может достигать 8 см/сут. Экспедиционные исследования установили, что нефть через месяц появляется на поверхности льда, толщиной 1.2 м [Petroleum effects..., 1985]. Наибольший захват нефтепродуктов происходит при образовании морского льда при волнении, снегопаде и низкой температуре воздуха.

Таблица 4.3.3.2.5.
Испарение УВ дизельного топлива (мкг/л) с поверхности арктических многолетних льдов [Измайлов, 1999]

Условия	Время экспозиции, сут.						
	0	1	4	7	10	20	30
Эксперимента							
Зима	750	705	625	460	345	335	-
Зима (под экраном)	750	700	620	370	355	325	-
Зима (биогенные элементы)	750	695	605	425	300	275	-
Зима-весна	750	415	310	150	60	45	-
Весна	750	290	220	130	80	-	-
Лето	750	330	205	105	30	60	25

Если ледообразование происходит при небольшом градиенте температур вода-воздух, то лед становится пористым (до 100 см³/кг) и нижние слои обладают повышенной сорбционной способностью. Кроме того, в результате миграции нефти

через толщу многолетнего льда повышается пористость льда, что приводит к заметному снижению его механической прочности. При взаимодействии нефти с однолетним льдом в весенне-летний период происходит быстрая миграция нефти к поверхности. При этом максимальная скорость миграции нефти была на полигоне, где нефть внедрялась под паковый лед, а минимальной – на полигоне со значительной толщиной снежного покрова. Было показано [Тарашкевич, 1984], что в условиях интенсивного солнечного излучения миграция нефти сквозь толщу многолетнего льда может происходить и при отсутствии дренажных каналов, т.е. через крупнокристаллический лед.

Скорость миграции нефти в 6 раз превышала миграцию дизельного топлива, т.е. темные нефтепродукты имели большую скорость миграции, чем легкие. Механизм миграции включал в себя также локальное прогревание льда вокруг нефтяных включений, происходящее за счет поглощения солнечного излучения в видимой области спектра. Нефть, пролитая подо льдом в середине лета, обычно быстро появляется на поверхности льда из-за его пористости. В то же время нефть, пролитая в другие сезоны, скапливается в полыньях и локализуется там какое-то время. Нижняя, шероховатая поверхность морского льда с большими карманами улавливает нефть до тех пор, пока лед не растает. На выделение нефти из льда в основном влияют два процесса: вертикальное движение нефти по стоковым каналам и таяние поверхности льда в ледяных линзах [Fingas, Hollebone, 2003].

По некоторым оценкам [Glover, Dickins, 1999], в арктических условиях лед способен аккумулировать и удерживать до 1 млн. баррелей нефти на 1 квадратную милю ледового покрова. Поглощенная таким образом нефть может дрейфовать длительное время вместе со льдами. Например, при разливе в Карском море или море Лаптевых нефть подо льдом может быть вынесена за пределы Арктики через Баренцево море или через пролив Фрама только через 1-2 года [АМАР, 1998]. Весной нефть, аккумулированная в толще льда и под его поверхностью, начинает мигрировать вверх. Чем тяжелее нефть, тем медленнее происходит ее освобождение при таянии льда. Эти процессы значительно ускоряются под действием солнца при появлении первых признаков нефти на поверхности льда. Прямые наблюдения показывают, что таяние льда, под которым находится нефть, происходит на две недели раньше,

В прибрежных районах Антарктиды были проведены модельные разливы ДТ на припайные льды в заливе Прюдс (ст. Прогресс) и в море Дейвиса (ст. Мирный) [Немировская, 2004]. Для полигонов выбирали ровные участки припая, площадью около 25 м², расположенные не менее 100 м от судна. В районе работ отсутствовали представители местной фауны. После окончания работ загрязненные слои льда и снега

собирали в пластиковые мешки и доставляли на судно для последующей ликвидации. Поэтому воздействие на окружающую среду в ходе экспериментов было незначительным и ограниченным по времени. Полигон включал контрольный (чистый) и опытный (загрязненный) участки. Загрязнение осуществлялось равномерной заливкой поверхности морского льда судовым ДТ, марки “Л” с концентрацией $0.9 \div 1.8 \text{ кг/м}^2$ (табл. 4.3.2.6.).

Через 12 час. после разлива на полигоне Прогресс, содержание УВ в верхнем слое льда (0-20 см) увеличилось в 15 раз (с 23 до 353 мкг/л) и в 54 раза (с 3 до 162 мкг/л) в подледной воде. Через 47 часов после разлива распределение УВ во льду изменилось. Основное накопление УВ произошло в нижнем слое льда, где их концентрация (9040 мкг/л) в 565 раз превышала фон (16 мкг/л) и как прежде, в подледной воде (848 мкг/л). Минимальное содержание АУВ наблюдалось в среднем слое, образованным конжеляционным льдом, имеющим параллельно-волокнистую структуру, с развитыми каналами стока.

Таблица 4.3.3.2.6.

Результаты анализа алифатических углеводородов и солености в кернах после разлива дизельного топлива [Немировская, 2004]

Контрольный полигон			Разлив, отбор 30.04. ч.			Разлив, отбор 02.05. ч.		
Керн, см	УВ, мкг/л	S, ‰	Керн, см	УВ, мкг/л	S, ‰	Керн, см	УВ, мкг/л	S, ‰
0-20	23	12.8	0-20	353	12.02	0-10	455	12.8
20-30	13	8.7	20-30	258	8.24	10-20	114	6.9
30-40	16	10.2	30-40	83	10.03	20-30	164	9.7
						30-40	9040	5.2
Вода подледная	3	33.7	Вода подледная	162	33.70	Вода подледная	848	37.6

Близкие результаты по распределению УВ были получены после разлива топлива на припайный лед и в районе ст. Мирный (табл. 4.3.3.2.7). Здесь эксперимент проводили на 2-х полигонах: на первом – вылили 0.9 л/м^2 ДТ на очищенный от снега лед, а на втором - 1.8 л/м^2 на заснеженный лед.

Всего через 6 часов после разлива на очищенный лед, ДТ просочилось через ледяную толщу и скопилось в нижнем его слое и в подледной воде. В тоже время и в

верхнем слое содержание АУВ оставалось еще достаточно высоким – 523 мкг/л. Через 5 суток после разлива (127 час.) концентрация АУВ в верхнем слое льда значительно снизилась. Напротив, в нижнем слое произошло их накопление, особенно, во взвеси (до 14423 мкг/л). Неравномерное распределение концентраций АУВ по длине керна сопровождалось их перераспределением между формами миграции – растворенной (АУВ_р) и взвешенной (АУВ_в), что, скорее всего, связано с концентрированием взвеси в отдельных слоях льда. Несмотря на гидрофобные свойства АУВ, в верхних частях льда они преимущественно накапливались в растворенной форме - до 88% от суммарного содержания, а в слое граничном с водой - во взвеси (97% от суммы). Последнее, очевидно обусловлено обводненностью верхних слоев льда, соленость которых выше, чем в нижних.

Иное распределение АУВ наблюдалось в керне льда, отобранного через 4 дня после разлива топлива на неочищенный от снега лед. Здесь по всей длине керна происходило аккумулярование УВ во взвеси, и на долю взвешенной формы приходилось от 72 до 96% от их суммарного содержания (рис. 4.3.3.2.7). Снег препятствовал проникновению нефтепродукта в толщу льда. Известно, что снег может сорбировать от 20 до 25% разлитой нефти [Fingas, Hollebhone, 2003].

Таблица 4.3.3.2.7.
Результаты анализа алифатических углеводородов и солености в кернах льда и подледной воде на ст. Мирный после разлива дизельного топлива [Немировская, 2004]

Контрольный полигон				Разлив, отбор 14.05.15-00				Разлив, отбор 19.05. 16-00		
Керн, см	Форма	АУВ, мкг/л	S, ‰	Керн, см	Форма	АУВ, мкг/л	S, ‰	Керн, см	АУВ, мкг/л	S, ‰
0-15	Раств.	7	9.2	0-9.5	Раств.	523	7.3	0-9.5	234	3.8
	Взвеш.	4			Взвеш.					
15-33	Раств.	7	8.3	9.5-19	Раств.	386	9.7	9.5-19	777	5
	Взвеш.	5			Взвеш.					
33-48	Раств.	6	9.6	19-28.5	Раств.	557	8.0	19-28.5	488	5.9
	Взвеш.	10			Взвеш.					
				28.5-38	Раств.	91	7.0	28.5-38	91	6.4
					Взвеш.					
				38-47.5	Раств.	2145	7.8	38-47.5	4249	8
					Взвеш.					
Вода Подледная	Раств.	32.7			Раств.	73839	32.7		3047	32.7
	Взвеш.				Взвеш.					

Поэтому концентрирование АУВ_в наблюдалось в двух граничных зонах: в верхнем - снег-лед и нижнем - лед-вода. В противоположность этому, содержание АУВ_р последовательно уменьшалось по длине керна до граничного с водой слоя. Примечательно, что на контрольном полигоне во время эксперимента толщина льда

увеличилась на 4 см, а на полигонах после разлива ДТ, несмотря на довольно низкую температуру воздуха, заметного нарастания льда не происходило. Связано это, скорее всего, с тем, что теплопроводность нефтепродуктов в 7-11 раз меньше, чем у льда, поэтому нефтяные слики образуют тепловой экран, препятствующий нарастанию льда [Измайлов, 1999]. В тоже время измерения составляющих радиационного баланса поверхности и вертикальных потоков тепла на чистом и загрязненном льду не выявили сколько-нибудь заметных различий соответствующих величин. Примерно такой же характер имело распределение температуры и солености воды из лунок под опытными и контрольными участками ледяного покрова. При малых величинах проходящей солнечной радиации и постоянном наметании снега такие результаты нельзя признать неожиданными. Однако альbedo льда, только что загрязненного ДТ (светло-коричневого цвета), было примерно на 20% ниже, чем чистого (соответственно 0.83 и 0.65). Поток проходящей коротковолновой радиации имел четко выраженный суточный ход; его значения колебались от 0 до 100 Вт/м². Как следствие, значения потоков тепла через ледяной покров составил 55÷84 Вт/м² на полигоне Прогресс и 15÷27 Вт/м² на полигоне Мирный.

Таким образом, характер распространения АУВ дизельного топлива во льдах был одинаков, несмотря на различие метеопараметров, величины разлива и состояние поверхности льда (заснеженная или чистая поверхность). После разлива происходило быстрое просачивание ДТ через толщу льда (со скоростью 120-180 мкг/см сут) и его накопление в нижнем слое (преимущественно во взвешенной форме) и в подледной воде.

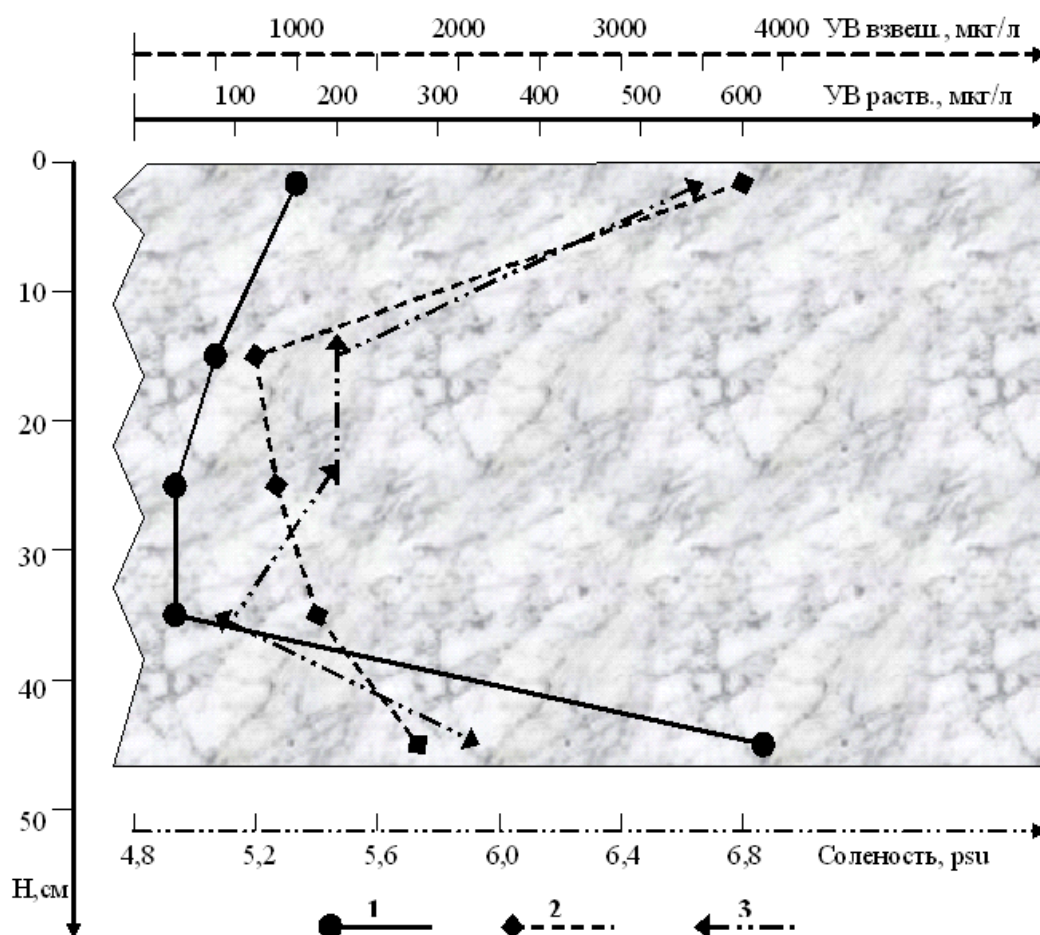


Рис. 4.3.3.2.7. Распределение АУВ в растворенной (1), взвешенной (2) формах и солености (3) в загрязненном дизельным топливом керне льда, отобранном через 4 суток после разлива на полигоне обсерватории. Мирный.

То есть, главную роль в трансформации АУВ при нефтяных разливах на припайных однолетних льдах при низких температурах приобретают не ветровые процессы, как это отмечалось в Арктике на многолетних льдах [Тарашкевич, 1984; Измайлов, 1999], а фильтрация по капиллярам и каналам стока, обусловленная конвективно-диффузионным механизмом [Гершуни, Жуховицкий, 1972].

Морские однолетние льды прибрежных районов по своему строению отличаются от морских многолетних льдов, прежде всего, высокой пористостью, изотропной структурой и, как следствие, значительным содержанием рассола и высокой соленостью: до 12.8 ‰ в верхних и до 8 ‰ в нижних слоях. В период исследований припай, был образован, из водно-снежного льда. Распространение ДТ, попавшего на лед, определялось конвективным движением насыщающей лед жидкости (смеси рассола и соляра), что способствовало быстрому переносу загрязнений с поверхности льда в воду. Диффузионный (молекулярный) механизм не может обеспечить столь эффективное просачивание ДТ. Это движение, обусловлено текстурой льда, распределением в нем

микроорганизмов и взвешенных веществ, характеристиками самой жидкости (концентрацией в ней солей и ДТ), перепадом температур в пограничных слоях льда. Можно предположить существование различных режимов такого движения в зависимости от термодинамических и биогеохимических свойств морского льда, а также характеристик энергомассобмена между морем и атмосферой.

Конвективно-диффузионный механизм проникновения нефтепродукта через толщу морского льда нельзя рассматривать в качестве процесса «самоочищения» поверхности льда, так как происходит аккумулятивное загрязнение в граничной зоне «лед-вода», где наблюдается наиболее значительное развитие диатомовых - ключевого биотопа морской экосистемы в высоких широтах [Melnikov, 1998]. Поэтому разливы нефтепродуктов на припайных льдах должны оказывать разрушающее влияние на развитие ледовой экосистемы подверженного загрязнению района.

Выводы

Нефть – сложная смесь соединений, состоящая на 50- 98% из УВ. Среди УВ в нефтях преобладают алканы, нафтеновые и ароматические соединения. Кроме того в нефтях присутствуют различные другие вещества, среди которых соединения содержащие серу (до 10%), жирные кислоты (до 5% кислорода), азотные соединения (до 1% азота), а также металлы - ванадий, никель и кобальт.

Попадая в водную среду естественных водоемов нефть и нефтепродукты подвергаются физико-химическим и биогеохимическим процессам: испарение, эмульгирование, растворение, окисление, образование агрегатов, седиментации, биодegradации, включающей микробное разрушение и ассимиляцию планктонными и бентосными организмами. В результате нефтяная пленка исчезает с поверхности моря, а нефтяные агрегаты – с морских берегов. При трансформации нефти большое значение имеет температура воздуха и наличие биогенных элементов.

В Арктике при низких температурах происходит замедление скорости испарения легких фракций; повышение плотности сырой нефти, снижение ее текучести (возможность затвердевания некоторых типов при низких температурах), ограничение подвижности нефти за счет ее абсорбции на поверхности льда и накопления в пористых наслоениях, каналах и пустотах ледового покрова.

Трансформация нефтепродуктов в снежно-ледяном покрове определяется метеоусловиями в районе катастрофы, градиентом температуры в системе вода-лед-воздух, строением льда и свойствами самой нефти. Гидрофобные свойства АУВ обуславливают преимущественное содержание их в снеге и льдах во взвешенной форме

Движение нефти в толще льда зависит от его возраста, структуры, пористости, плотности, заснеженности и других характеристик. При этом по капиллярным каналам и каналам стока может происходить как сорбция нефтепродуктов льдом, так и их фильтрация через толщу льда. При трансформации нефтяных УВ на многолетних льдах основную роль приобретают ветровые процессы, а на припайных, пористых льдах - фильтрация по капиллярам и каналам стока, обусловленная конвективно-диффузионным механизмом.

4.3.3.3. СОДЕРЖАНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НЕФТИ В ЭКОСИСТЕМАХ МОРЕЙ АРКТИКИ

Многочисленные исследования в разных регионах Мирового океана, в том числе в морях Арктики [АМАР, 1998; Немировская, 2004; АМАР, 2007], показывают, что зоны аккумуляции углеводородов приурочены к главным геохимическим барьерам на границах раздела вода-атмосфера (поверхностный микрослой), снег-лед, лед-вода, вода-донные осадки, река-море. Гидрофобные АУВ преимущественно сорбируются взвесью, низкомолекулярные ПАУ (менее четырех колец) с гидрофильными свойствами переходят в водную фазу. Пространственное распределение УВ и соотношение их природных и антропогенных фракций в разных морях определяется экологической ситуацией, океанологическим режимом и антропогенной нагрузкой в каждом конкретном регионе. Хозяйственная деятельность на акваториях арктических морей пока невелика (глава 4.3.3.1). В этих условиях основными антропогенными источниками становится трансграничный атмосферный перенос и морские течения, пресноводный сток с территории водосбора. Исключение - акватории Баренцева и Белого морей, где ведется активная хозяйственная деятельность, связанная, прежде всего с рыбным промыслом, транспортным и военным судоходством, нефте- и газоразведочными работами и их добычей. Только на рыбном промысле в Баренцевом море постоянно находится около 200 судов российских рыбодобывающих компаний. Выявлено, что локальными источниками нефтяных углеводородов и ПАУ для бассейнов Баренцева и Карского морей могут быть выходы шельфовых нефтегазовых месторождений [АМАР, 2007].

СОДЕРЖАНИЕ И СОСТАВ УГЛЕВОДОРОДОВ В СНЕЖНО-ЛЕДЯНОМ ПОКРОВЕ АРКТИКИ

Поступление веществ из снега, прежде всего, определяется их количеством в атмосфере. Как показали полученные данные, за пределами маргинальных фильтров рек

поток из атмосферы соизмерим с речным стоком (4.3.3.3.1). Циркуляция атмосферы играет важнейшую роль в переносе, в том числе дальнем, аэрозольных частиц. В Арктике наиболее активная область, из которой поступают циклоны, расположена в Северной Атлантике. Через Баренцево, Норвежское Гренландское моря циклоны направляются вдоль западного побережья Гренландии на север в море Баффина.

Другой очаг интенсивного формирования циклонической циркуляции располагается в северной части Тихого океана. Антициклоны развиваются обычно над холодной подстилающей поверхностью. Зимой они чаще всего наблюдаются над Восточной Сибирью, Аляской, Северо-западной Канадой, Гренландией и Арктическим бассейном. Повторяемость арктических антициклонов невелика, но они очень устойчивы и малоподвижны. Поэтому в зимнее время в Арктике выпадает сравнительно мало атмосферных осадков, Летом очаги антициклогенеза сохраняются только над Гренландией и Арктическим бассейном (с центром севернее острова Врангеля) [Воскресенский, Петров, 1985].

Осадки в Центральной Арктике выпадают, как правило, в твердом виде и формируют на дрейфующих льдах устойчивый снежный покров. Продолжительность залегания в приполюсном районе превышает 320 суток в году, а вблизи летнего положения кромки дрейфующих льдов на 60–70 суток меньше. Средняя высота снежного покрова на многолетних льдах Центрального Арктического бассейна составляет 30–40 см [Воскресенский, Петров, 1985]. В арктических морях она примерно в полтора раза меньше, так как в морях лед, на который ложится снег, образуется только в конце октября — начале ноября. Со снегом связана поставка значительной части осадочного вещества из атмосферы, причем не только в форме тонкой взвеси (аэрозолей), но также и в форме растворов.

Таблица 4.3.3.3.1.
Потоки аэрозольного материала и поставки взвеси в бассейн СЛО

Способ поставки	Методы получения данных	Потоки аэрозольного материала, мг м ⁻² сут ⁻¹	Поставка взвеси, млн.т год ⁻¹
Эоловый Перенос [Шевченко, 2006]	Данные сетевых проб	1.56	7.5
	Содержание взвеси в снеге	1.71	8.2
	Данные осадкомеров	0.58	2.8
Речной сток [Гордеев, 2004]	До маргинального фильтра		245
	После маргинального		12

	фильтра		
--	---------	--	--

Среднее содержание аэрозолей в приводном слое атмосферы по 55 определениям составляет 0.23, σ (стандартное отклонение) — 0.19 мкг/м³ [Шевченко и др., 2006]. Эти значения выше их концентраций в открытых частях океанов, особенно в гумидных зонах: 0.01—0.1 мкг/м³ в северной гумидной зоне Атлантического океана, 10—50 мкг/м³ — в прибрежной зоне Северной Атлантики; 0.02—2.34 мкг/м³ — в западной части гумидной зоны Тихого океана вблизи островов [Шевченко и др., 2004].

Содержание аэрозолей в Арктике характеризуется сильной пространственной и временной изменчивостью. Циркумконентальная зональность в распределении аэрозолей выражается в увеличении их концентраций в наиболее близких к суше районах в сухую погоду, особенно при ветрах, дующих со стороны материков. Количественное распределение аэрозолей — величина быстро меняющаяся, зависящая от сочетания региональных и локальных факторов. В частности, летом на содержание аэрозолей влияют морские соли, количество которых достигает 70—80% на фильтр.

Потепление, происходящее в последнее время, увеличивает количество осадков и соответственно до определенного предела должны увеличиваться снеготпасы, имеет пространственную неоднородность, индикатором которой служит формирование снежного покрова [Китаев, 2002]. Загрязнение снежного покрова происходит в 2 этапа. Во-первых, это загрязнение снежинок во время их образования в облаке и выпадения на местность — влажное выпадение загрязняющих веществ со снегом. Во-вторых, это загрязнение уже выпавшего снега в результате сухого выпадения загрязняющих веществ из атмосферы, а также их поступления из подстилающей поверхности (почва, горные породы, морская вода). Соотношение между влажным и сухим выпадением зависит от ряда факторов, главные из которых: длительность холодного периода, частота снегопадов и их интенсивность, физико-химические свойства загрязняющих веществ, размер аэрозолей. Обычно доля сухих выпадений составляет 10—30%. Однако при больших выбросах грубодисперсных аэрозолей может увеличиваться. Вымывание загрязняющих веществ снегом зависит от условий формирования осадков в облаке и последующей трансформацией при выпадении. Реально может наблюдаться как большая, так и меньшая эффективность вымывания веществ снегом, по сравнению с дождем. Она определяется размером и формой снежинок и размером капель. Максимальная эффективность наблюдалась при сочетании снега с дождем [Василенко и др., 1985]. Газы с низкой химической активностью (окись, двуокись углерода), многие углеводороды (УВ), включая полициклические ароматические углеводороды (ПАУ),

легкие нефтяные УВ, фреоны имеют среднее время пребывания в атмосфере от месяца до нескольких лет.

Снежный покров обладает рядом свойств, делающих его удобным индикатором состояния экосистемы:

1. Снег вымывает из атмосферы твердые (аэрозоли) и растворенные вещества (влага и все виды загрязнений).

2. В отличие от дождя, который уходит в почву или стекает с поверхности льдов, снег сохраняется на поверхности почвы и дрейфующих льдов и таким образом фиксирует все атмосферные выпадения за снежный период года — в Арктике для большей части года, а севернее 80° с.ш. — практически для всего года.

3. Осадочное вещество снега (растворенное) характеризует зимнюю атмосферу, когда окружающая суша покрыта слоем снега, а реки и моря — льдом. Поэтому поступление аэрозольного минерального вещества и солей из водосбора и с поверхности моря отсутствует или становится минимальной. Главное значение приобретает вещество дальнего (тысячи км) и сверхдальнего переноса (>10 тыс. км) [Lisitzin, 2002].

4. При отборе всей толщи накопившегося снега (с первого снегопада и до времени отбора) с поверхности льда можно определить скорость его накопления на единицу поверхности, т.е. поток аэрозольного и растворенного эолового материала. Таким образом, можно получить надежную количественную и качественную характеристику поступления эолового материала на поверхность моря. Снег на поверхности льдов в море — это гигантская ловушка аэрозольного и растворенного вещества для зимнего сезона, в Арктике основного по продолжительности [Лисицын, 2001]. В снеговых выпадениях фиксируются загрязнители, которые не улавливаются прямыми измерениями и не определяются при расчете по пылегазовыбросам [Шварцман, Трубицына, 2007].

Поэтому снежный покров - надежный индикатор состояния атмосферного, депонирующий загрязняющие вещества за сравнительно длительный период времени.

Ледяной покров формируется под воздействием трех основных процессов:

1 – образование и нарастание льда при охлаждении морской воды ниже температуры замерзания;

2 – движение льдов под воздействием ветра и течений;

3 – таяние ледяного покрова.

Наибольшего развития морские льды достигают в конце марта – начале апреля, когда льдами покрыто около 15.7 млн. км² поверхности Северного Ледовитого океана и

его морей [Захаров, 1995]. Зимой свободны ото льда только части морей Норвежского, Баренцева, Гренландского и Баффина.

У берегов материков и островов образуется припай, который сохраняется до июня—июля. Ширина припая зависит от местных условий: она тем больше, чем мелководнее данный район, изрезаннее береговая линия. С внешней стороны припай поддерживается стамухами — торосами, севшими на грунт. Отдельные торосы в морях сибирского шельфа имеют осадку до 25 м, поэтому 25-метровую изобату можно считать пределом распространения припая [Клепиков и др., 1985].

Аэрозольный материал тесно связан со всей толщей дрейфующих льдов. В паковых (многолетних) льдах вмерзание частиц происходит многократно, и постепенно аэрозольные частицы снега входят в их толщу. В морскую воду они поступают только после таяния, нередко эта экспозиция длится до 10–15 лет [Pfirman et al., 1989, 1997; Eicken et al., 1997]. За это время паковые льды пересекают всю центральную Арктику и достигают областей таяния в Северной Атлантике (Гренландском море). Ледовый покров Арктики является аккумулятором аэрозольного вещества, его дополнительным дальним (тысячи км) переносчиком. Этот аэрозольный материал концентрируется, таким образом, в местах таяния (разгрузки) льдов сначала в водной взвеси, а затем в донных осадках [Лисицын, 1994; Lisitzin, 2002]. Таким образом, вся Арктика это глобальная ловушка аэрозольного вещества, которое переходит в воду и донные осадки в депоцентрах — на границе ледовых и умеренных зон (на фронтах таяния льдов).

Исследование снежно-ледяного покрова Арктики до последнего времени ограничивалось в основном интересами ледокольного флота и судоходства [Лисицын, 2001]. Исследование УВ в снежно-ледяном покрове пока находятся на самой начальной стадии.

Фоновые районы

Геохимическое изучение снежно-ледяного покрова было проведено на двух полигонах: в северной части Баренцева моря (районе желоба Франц-Виктория полигон 1) и в Северном Ледовитом океане (СЛО) в районе поднятия Менделеева (полигон 2, **рис. 4.3.3.3.1.**). В районе желоба Франц-Виктория был установлен значительный вклад ледового органического вещества (ОВ) в общее количество органического углерода Баренцева моря и показана большая роль ледовых экосистем при образовании ОВ [Агатова, Лапина, 2001]. Детальное исследование состава взвешенного органического углерода (ВОУ) ледового керна свидетельствовало об участии двух источников в формировании состава ВОУ [Кодина и др., 2001]. Первый источник — это аллохтонное, изотопно-легкое ОВ, захватываемое молодым льдом в начальной стадии его

образования; второй — автохтонная биопродукция Арктического бассейна. Этот вывод подтверждает также изучение УВ. Большая площадь поверхности делает лед эффективной ловушкой для контаминатов, переносимых воздухом и поступающих из воды во время ледостава. Поэтому, несмотря на то, что район желоба Франц-Виктория и район поднятия Менделеева находятся на одной широте в СЛО ($\approx 82^{\circ}$ с.ш.) снег в северной части Баренцева моря отличался более высокими концентрациями УВ, имеющих терригенную природу, по сравнению со снегом из района поднятия Менделеева, находящимся за пределами континентальных воздушных масс (табл. 4.3.3.3.2) [Немировская, 2004]. Вследствие этих же причин во льдах желоба Франц-Виктория содержание УВ было значительно выше, они имели преимущественно аллохтонное происхождение и концентрировались в поверхностных слоях льда (рис. 4.3.3.3.2), а из района поднятия Менделеева поступали автохтонные, которые аккумулировались на границе лед—вода (рис. 4.3.3.3.3). Следовательно, на распределение ОС в толще льда оказывают влияние условия его образования и дрейф.

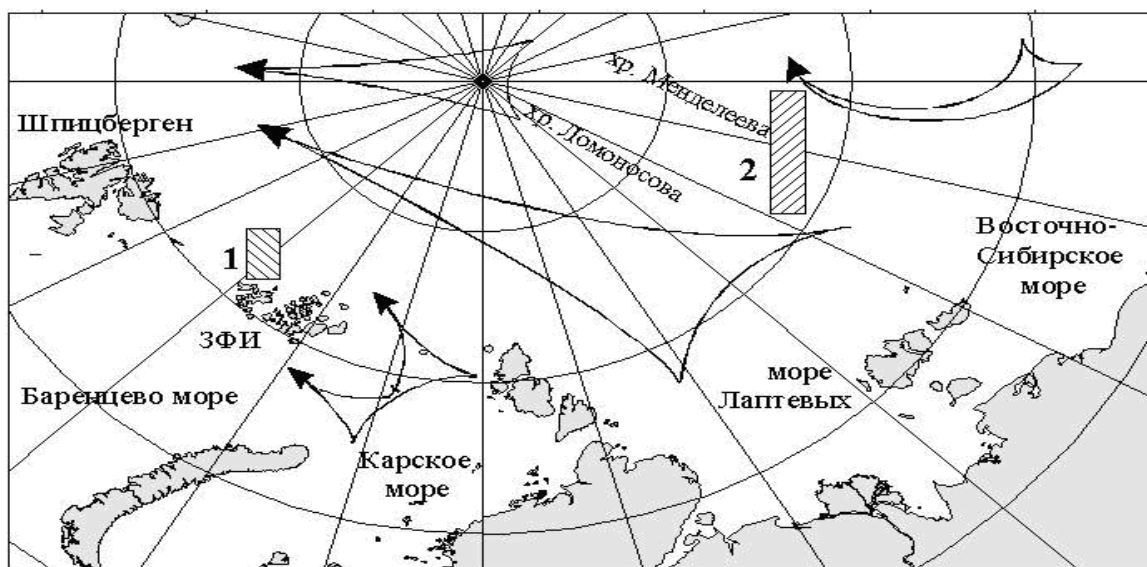


Рис. 4.3.3.3.1. Расположение полигонов в СЛО: 1 — район ЗФИ, 2 — район поднятия Менделеева; стрелками показаны схема основных течений в СЛО [Немировская, 2004].

АУВ_в (взвешенная форма) поступают из атмосферы преимущественно в составе ОВ аэрозолей, так как их доля составила в среднем 18% от ВОУ, а АУВ_р (растворенная форма) — лишь 0.65% от РОУ. УВ снега в районе желоба Франц-Виктория согласно маркерам в составе АУВ и ПАУ связаны с биогенной золовой взвесью наземного происхождения.

Свежевыпавший снег в этом районе отличался повышенными концентрациями пирогенных полиаренов — пирена и бенз(а)пирена, относительно фенантрена и хризена

(рис. 4.3.3.3.4). В июле-сентябре основным источником эолового материала над арктическими морями становится Евразия [Виноградова, Егоров, 1997]. ПАУ в основном образуются при пиролизе органического сырья. Разброс величин концентраций и состав полиаренов обусловлены флуктуациями атмосферных поступлений продуктов горения.

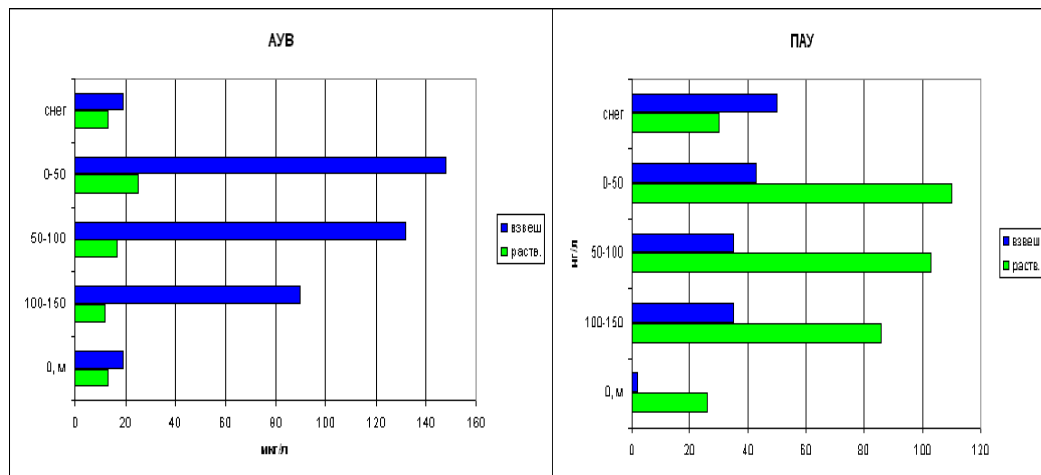


Рис. 4.3.3.3.2. Распределение АУВ и ПАУ в снежно-ледяном покрове в районе желоба Франц-Виктория [Немировская, 2004].

Продукты пиролиза — периконденсированные ПАУ (пирен, бенз(а)пирен, бенз(ghi)перилен и т.д.) в акваториях, где происходит их постоянное поступление, превалируют над ПАУ, которые образуются в природных процессах (фенантрены, хризены) [Ровинский, 1988]. Поэтому повышенные концентрации пирена и флуорантена могут возникать под влиянием атмосферного поступления пирогенных ПАУ [Yunker et al.; 1996; Pereira, et al, 1999]. Однако в результате атмосферного переноса происходит нивелировка состава ПАУ, так как скорость круговорота ОВ в высокоширотных акваториях сопоставима со скоростью этих процессов в умеренных широтах [Агатова и др., 2003]. В результате в составе ПАУ превалируют наиболее стабильные УВ. Для определения генезиса ПАУ в природных объектах используются отношения: $\text{ФЛ}/(\text{ФЛ}+\text{П})$ [Yunker et al.; 1996; Pereira, et al, 1999; Tolosa et al, 2004] и $(\text{П}+\text{БП})/(\text{Ф}+\text{ХР})$ [Немировская, 2004; Немировская, 2009а]. При поступлениях пирогенных ПАУ отношение $\text{ФЛ}/(\text{ФЛ}+\text{П}) < 0.5$. В частности, в арктических аэрозолях отношение $\text{ФЛ}/(\text{ФЛ}+\text{П})$ составило 0.29 над о-вом Нарвал (Аляска), 0.48-0.49 над мысом Барроу (Аляска) и 0.63 над о-вом Элесмер (Канада) [Daisey et al, 1981; Patton et al, 1991]. В акваториях с постоянными поступлениями пирогенных ПАУ отношение $(\text{П}+\text{БП})/(\text{Ф}+\text{ХР})$ может достигать 20, а в их отсутствие обычно не превышает 1 [Немировская, 2004].

Видимо, поэтому столь высокие концентрации пирогенных полиаренов установлены в снеге. В фирне в составе ПАУ доминировал фенантрен, что также может

свидетельствовать в пользу терригенного характера ПАУ в этом районе. Перенос фенантрена происходит во влажной атмосфере [Виноградова, Егоров, 1997; Liriatou et al, 1994].

Таблица 4.3.3.3.2.

Содержание и состав алифатических углеводородов и ПАУ в снежно-ледяном покрове Арктики [Немировская, 2004]

Объект	Форма	АУВ				ПАУ			
		n*	Σ, мкг/ л	L/H*	СPI ₂₃₋₃₅	n*	Σ, нг/л	ФЛ** ФЛ+П	П+БП Ф+ХР
Северная часть Баренцева моря, желоб Франц-Виктория									
Снег	Раств.	8	14	1.0	1.7	8	30	0.64	0.66
	Взвеш.	2	18	0.3	1.4	2	50	0.70	1.35
Керн льда									
Верх (0-50 см)	Раств.	1	25	1.8	0.7	1	110	0.92	0.10
	Взвеш.	1	148	0.3	1.9	1	47	0.62	0.39
Середина (50-100 см)	Раств.	1	17	1.1	1.1	1	103	0.54	0.80
	Взвеш.	1	132	0.4	1.3	1	35	0.53	0.56
Низ (100-150 см)	Раств.	1	12	1.8	1.2	1	86	0.66	0.39
	Взвеш.	1	90	0.5	1.1	1	35	-	-
Подледная вода	Раств.	4	13	-	-	2	26	0.69	-
	Взвеш.	4	19	-	-	-	-	-	-
Северный Ледовитый океан, район поднятие Менделеева									
Снег	Раств.	7	5	1.1	1.2	2	2	0.64	0.54
	Взвеш.	5	6	0.7	1.2	2	3	0.65	0.28
Снежниц а	Раств.	4	4	0.8	1.1	2	8	0.82	0.63
	Взвеш.	4	8	1.2	1.2	2	17	0.70	0.88
Керн льда									
Верх (25 см)	Раств.	4	6	1.2	1.1	4	6	0.85	0.73
	Взвеш.	4	6	1.3	1.2	4	21	0.93	0.45
Середина	Раств.	8	8	1.2	1.0	4	18	0.85	0.72
	Взвеш.	8	12	1.2	1.1	4	15	0.92	0.40
Низ (25 см)	Раств.	4	12	1.7	1.1	4	4	0.75	0.78
	Взвеш.	4	64	2.2	1.0	4	54	0.84	0.60
Подледная Вода	Раств.	18	10	1.2	1.0	3	2	-	-
	Взвеш.	5	11	1.7	1.1	2	2	-	-

*L/H= $\Sigma(C_{15}-C_{22})/\Sigma(C_{23}-C_{35})$

В составе АУВ льда преобладали высокомолекулярные терригенные алканы, что может свидетельствовать об их образовании в шельфовых акваториях (значения

СРІ>1), а доминирование пристана над гептадеканом и фитаном – на участие гидробионтов зоогенного характера в формирование ОВ льдов.

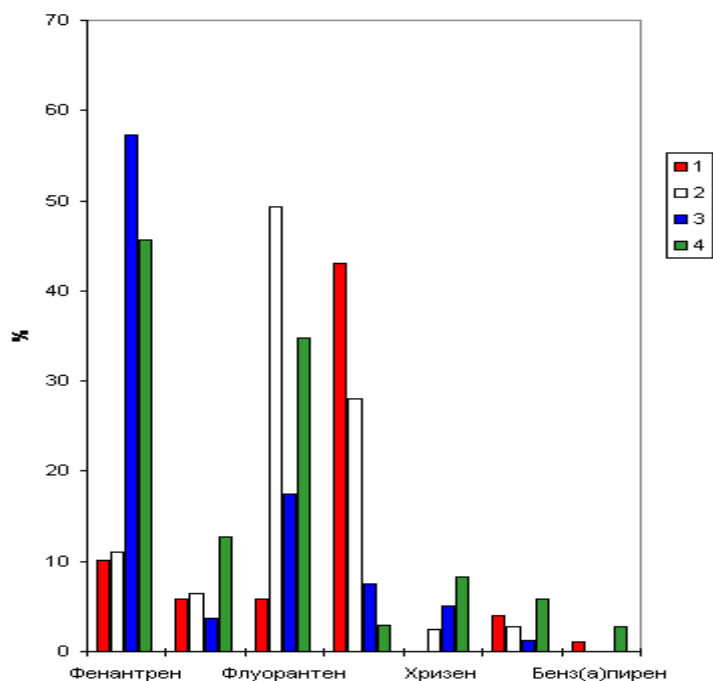


Рис. 4.3.3.3. Состав ПАУ в пробах снега и льда в районе желоба Франц-Виктория: 1. - снег (ПАУ 162 нг/л), 2 - снег (ПАУ 104 нг/л), 3 - снег (ПАУ 30 нг/л), 4 - лед (ПАУ 110 нг/л) [Немировская, 2004]

Исследование изотопного состава взвеси льдов также показало, что источником осадочного материала дрейфующих льдов северной части Баренцева моря, может быть, взвесь прибрежной зоны [Кодина и др., 2001]. Во льду содержание взвеси было значительно выше (4-9 мг/л), чем в подледном слое воды (0.9-2 мг/л). В Баренцевом море абразия берегов превышает твердый сток рек в 7 раз. Причем главная часть осадочного вещества, возникающая при таянии берегов и островов - пелитовая (36%) и алевритовая (30%) [Лисицын, 1994]. Среднее содержание взвеси в арктических морских льдах оказалось в среднем в 20 раз выше, чем в морской воде, по поверхности которой идет перемещение льдов с осадочным веществом [Лисицын, 2001].

Иное распределение взвеси и органических соединений отмечалось в снежно-ледяном покрове СЛО в районе поднятия Менделеева. В этот район, так называемый “полюс относительной недоступности” северного полушария, практически не поступают воздушные массы с континента. Снег здесь отличался низкими концентрациями АУВ - 5 и 6 мкг/л, соответственно в растворенной и взвешенной формах (табл. 4.3.3.2). Даже во время снегопада не происходило увеличения их содержания. Концентрации липидов, АУВ, РОУ в свежевыпавшем снеге практически совпадали с их количествами в фирне. Полученные данные в 2.5-3 раза ниже фонового содержания АУВ в снеге северной части Баренцева моря.

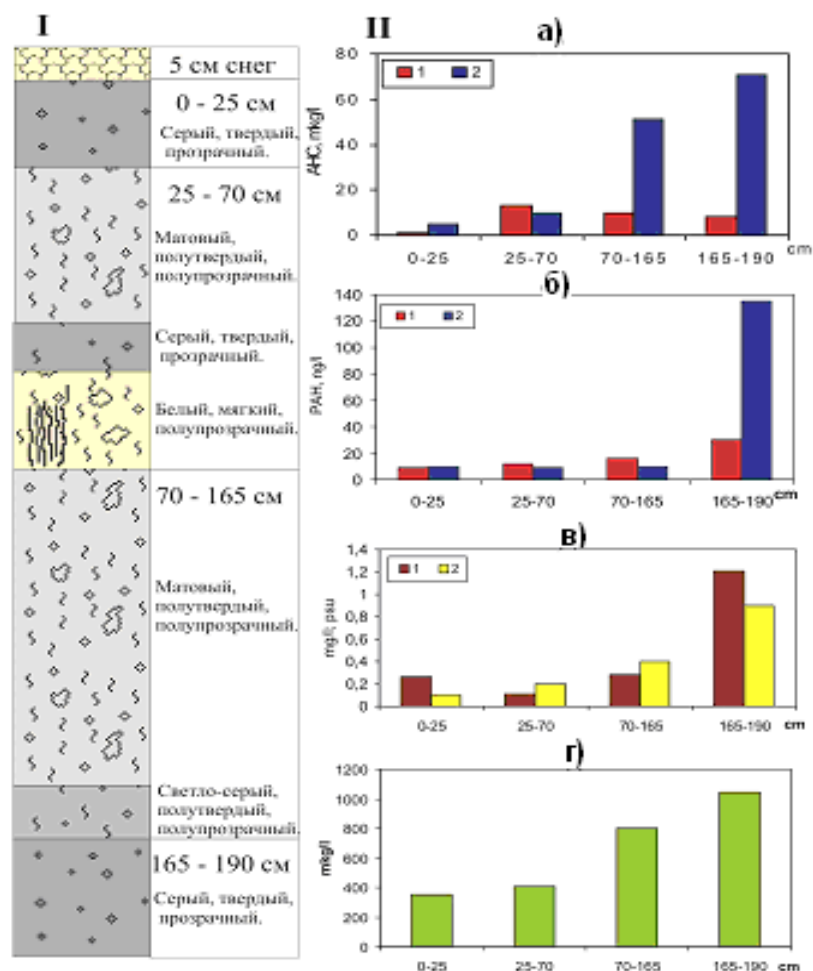


Рис. 4.3.3.4. Структура керна льда в районе поднятия Менделеева(1) и распределение (II): (а) – липидов, (б) - АУВ, (в) - ПАУ (в растворенной (1) и во взвешенной(2) формах; (г)- ВОУ [Немировская, 2004]

Состав алканов в пробах снега района поднятия Менделеева довольно однообразен, о чем свидетельствуют соотношения молекулярных маркеров: преобладают трансформированных высокомолекулярных соединений, $СР_{23-35}=1.1-1.2$ (табл. 4.3.3.2). В летне-осенний период арктических фронт, отделяющий воздушные полярные массы Северного полушария от более теплого воздуха умеренных широт, расположен намного севернее, чем зимой. Видимо поэтому содержание взвешенных веществ в снеге также низкое: 0.04-0.45 мг/л, причем в их составе преобладали биогенные компоненты - растительные волокна, диатомовые водоросли. Летом химические и фотохимические процессы деградации многих соединений, в том числе и УВ в атмосфере проходят интенсивнее, чем зимой. Поэтому на содержание и состав алканов оказывает влияние не только направление ветра, но и сезон отбора проб. При эоловом потоке $С_{орг}$ в $387 \times 10^3 \text{ т год}^{-1}$ [Романкевич, Ветров, 2001] и среднем содержании АУВ в составе ВОУ около 20%, с аэрозолями в Арктические моря России видимо переносится $77 \times 10^3 \text{ т год}^{-1}$ АУВ.

Импактные районы

Данных о содержании УВ в атмосфере импактных районах Российской Арктики мало, и в основном они относятся к эмиссии БП [АМАР, 2007]. Считается, что, начиная с 1990 г., эмиссия ПАУ в атмосферу Российской Арктики значительно уменьшилась, благодаря использованию не угля, а других видов топлива. В Ненецком автономном округе, где происходит добыча нефти и газа, в атмосфере доминирует нефтяные ПАУ (20% БП от суммы) и только для 7% БП в качестве источника эмиссии рассматривается уголь. Основной источник ПАУ в атмосфере в северных районах России – сжигание дров, которые до сих пор используются для отопления помещений (72% БП). В районе Таймыра основной источник ПАУ Норильский индустриальный комплекс, который ежегодно поставляет в атмосферу около 50 кг ПАУ [АМАР, 2007].

В прибрежных районах Белого моря (район Архангельска, Северодвинска и Новодвинска) уровень загрязнения снега в 40–80 раз превышал фоновые концентрации. При этом в снеге при одной и той же интенсивности осадков сульфатов и нитратов содержалось больше, чем в дождевой воде [Юдахин и др., 2001].

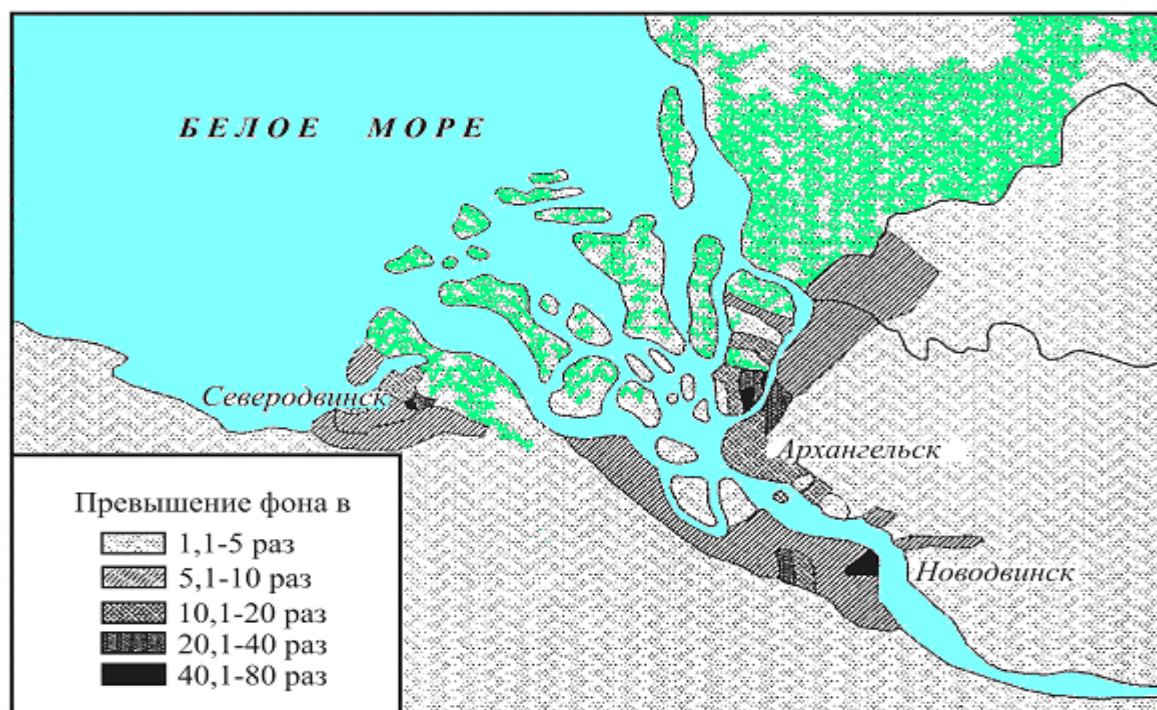


Рис. 4.3.3.3.5. Территории с повышенными по сравнению с фоновым уровнем значениями комплексного индекса загрязнения снежного покрова в районе Архангельской промышленной агломерации [Юдахин и др., 2001].

Образующийся в прибрежной зоне снежно-ледяной покров содержал большое количество нерастворимых частиц (взвеси) в снеге, концентрации которых в зависимости от времени исследования сильно варьировали (табл. 4.3.3.3.). Для

сравнения приведены концентрации взвеси в снеге в районе Костомукшского заповедника, Норильска и г. Лулео (Швеция).

Таблица 4.3.3.3.

Концентрация взвеси в снежном покрове импактных районов Арктики

Район	Время	Кол-во проб	Концентрация, мг/л	Источник
г. Архангельск, лед р. Северная Двина	Март 2004 г.	3	<u>1.14–3.80</u> 2.45	Шевченко и др., 2006
г. Архангельск и его окрестности	Март 2005 г.	20	<u>2.73–22.7</u> 9.54	Шевченко и др., 2006
г. Архангельск, 1 км от ТЭЦ	Март 2005 г.	1	76.7	Шевченко и др., 2006
г. Новодвинск, 2 км от ТЭС АЦБК	Март 2005 г.	1	8800	Шевченко и др., 2006
г. Архангельск и его окрестности	Февраль, 2006 г.	18	<u>2.27–30.8</u> 10.9	Шевченко и др., 2008
г. Архангельск, Сев. Двина около ж/д моста	Февраль, 2006 г.	2	<u>50.0 –56.6</u> 53.3	Шевченко и др., 2008
Костомукша	Февраль, 2007 г.	7	<u>26.2 – 263.9</u> 43.9	Шевченко и др., 2008
Норильск, 2 км к СВ от МПЗ НГМК*			2925	Игамбердиев и др., 1994
Норильск, 16 км к СВ от МПЗ НГМК			175	Игамбердиев и др., 1994
г. Лулео, Швеция	Январь–апрель 1995 г.		19	Viklander, 1999

В акватории Архангельска, за исключением аномально высоких концентраций, среднее содержание взвеси изменялось в интервале 2–11 мг/л. Эти значения в несколько раз превышали фоновое для снежного покрова Арктики - 2.19 мг/л [Шевченко, 2006], но близки к данным, полученным для городов со средней степенью загрязнения атмосферы [Василенко и др., 1985; Viklander, 1999]. Наиболее высокие концентрации в устье Северной Двины установлены в районе архангельской ТЭЦ, где их содержание увеличилось во взвеси снега до 76.7 мг/л. После прорыва дамбы золоотвала Архангельского целлюлозно-бумажного комбината (АЦБК) 2 марта 2005 г., когда большое количество пульпы, насыщенной золой, разлилось по поверхности земли за пределами золошлакоотвала, их количество увеличилось [Шевченко и др., 2007]. В 1 км ниже сброса сточных вод концентрации взвеси в снеге достигли максимальной величины — 8800 мг/л, что, несомненно, свидетельствовало о сильном локальном загрязнении. Высокие концентрации взвеси были отмечены также в подледной воде

вблизи АЦБК, со временем они убывали. Более низкие концентрации взвеси и АУВ установлены в снеге районов, находящихся вдали от антропогенных источников: около юго-восточного берега о. Кумбыш и около юго-западного побережья о. Мудьюгский.

Исследование вещественного состава взвеси в снежном покрове методом сканирующей электронной микроскопии показало, что она состоит в основном из сажевых агрегатов и пепловых частиц. В большинстве растопленных снеговых проб значения рН были слабокислыми, так как варьировали в интервале от 4.36 до 6.85, что характерно для снежного покрова многих районов Севера Русской равнины [Трубицына, 2007]. Однако они превышает значения, установленные в снежном покрове западной части Кольского п-ова и прилегающих районов Финляндии и Норвегии (4.53–4.96) [Caritat et al, 1998.], где существенно влияние выбросов медно-никелевых комбинатов.

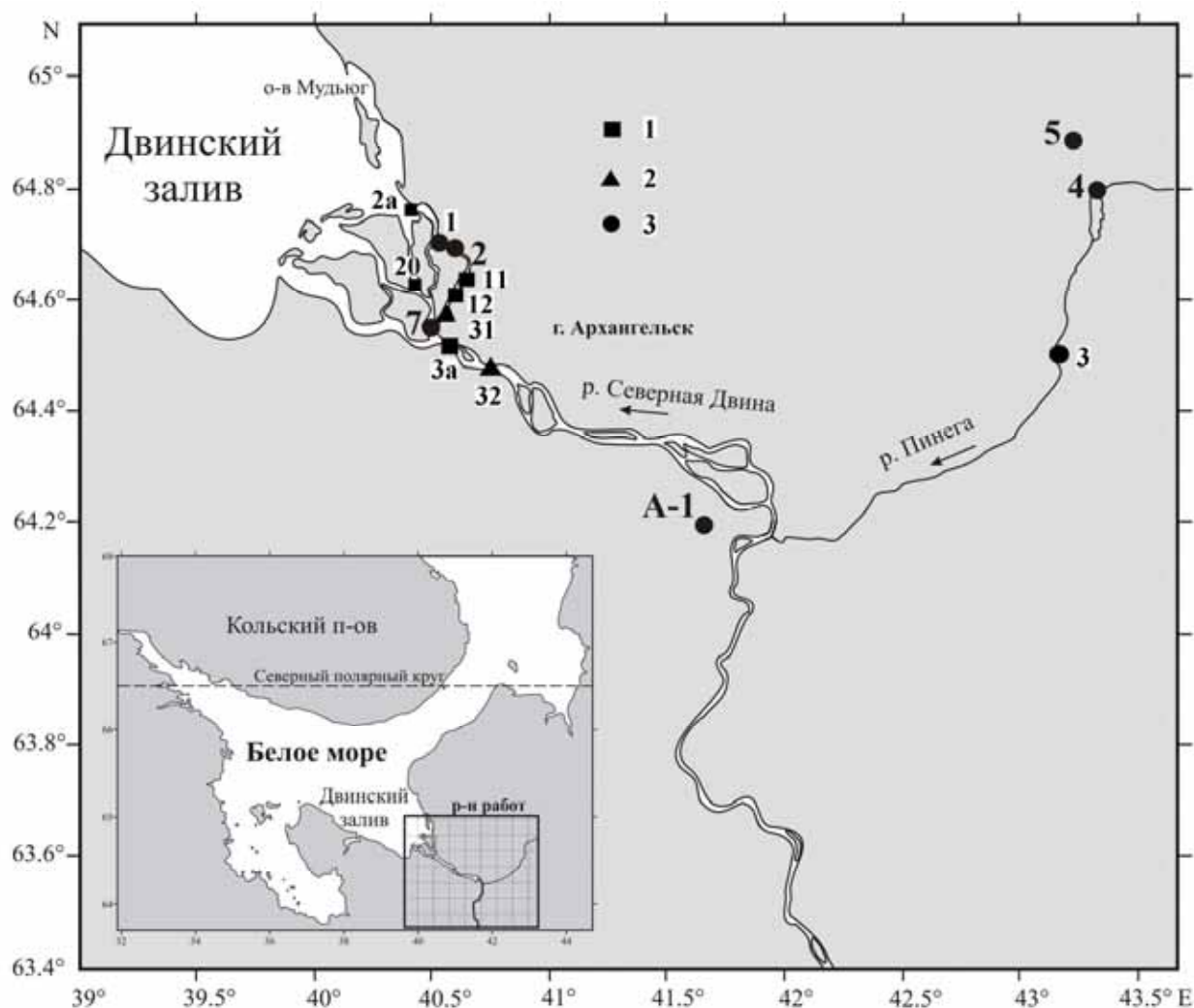


Рис. 4.3.3.3.6. Схема отбора проб в устье р. Северной Двины (1, 2, 3, соответственно, 2005, 2006 и 2007 г.г.) [Немировская, 2009].

Снег отличался высокими концентрациями органических соединений (ОС) во взвеси (табл. 4.3.3.3.4; рис. 4.3.3.7), с максимумом на ст. 2 — 1742.8 мкг/л для липидов и

119.0 мкг/л для АУВ (7% в составе липидов). В общей структуре выбросов в атмосферу загрязняющих веществ УВ составляют 16% [Шварцман, Трубицина, 2007]. При этом в снеге содержание ОС было значительно выше, чем во льдах и подледной воде (свидетельство их атмосферного поступления в составе аэрозолей). В отопительный сезон загрязнение атмосферы обычно возрастает [Немировская, 2009; Ровинский и др., 1988; Шевченко, 2006; Шварцман, Трубицина 2007]. Поэтому происходит увеличение содержания УВ зимой в атмосфере прибрежных районов Белого моря, что приводит к их концентрированию в снеге и льдах.

При переходе от снега ко льду содержание АУВ уменьшалось в 8 раз. Связь между распределением взвеси и ОС во взвеси отсутствовала: $r(\text{липиды—взвесь}) = -0.03$; $r(\text{АУВ—взвесь}) = 0.19$. Причем в поверхностном слое льда также установлены более высокие их концентрации по сравнению со слоем лед—вода. Льды легко аккумулируют взвесь даже в отсутствие речного стока. Было отмечено, что новообразованный лед в районе острова Новая Земля содержит в 2—3 раза взвеси больше и в 5 раз ОС по сравнению с морской водой [Кодина и др., 2007].

В толще льда максимальные концентрации установлены в ее средней части (15—30 см), что, по-видимому, обусловлено нарастанием загрязненных припайных льдов. АУВ составляют основную часть липидной фракции (до 87%). Однако в нижней части керна льда (р. Северная Двина, **табл. 4.3.3.3.4**) доминировала растворенная форма липидов и АУВ. Обусловлено это, по-видимому, тем, что в зимне-весенний период в воды реки попадают загрязнения за счет их смыва с берега, так как водный режим рек водосбора Северной Двины определяется преимущественно снеговым питанием [Макарова, 1984].

Сезонные припайные льды в сравнении с арктическими морскими многолетними образуются из водно-снежного льда [Мельников и др., 2005], который характеризуется высокой пористостью, изотропной структурой и, как следствие, значительной обводненностью. Видимо, при больших концентрациях АУВ в воде (до 535 мкг/л, **табл. 4.3.3.3.4**), они переходят в лед в составе жидкой фазы из подледной воды. Примечательно, что подобное соотношение между растворенной и взвешенной формами ОС наблюдали и в припайных антарктических льдах, в районе колоний пингвинов, так как вода озера на о. Хасуэлл отличалась очень высокими их концентрациями, но доля АУВ в составе липидов не превышала 40%. [Немировская, 2006]. Высокие концентрации АУВ во льду и в снеге были установлены и в более поздних исследованиях, в частности зимой 2007 г. (рис. **4.3.3.3.7**). Возможно, на их распределение повлиял мощный паводок в декабре 2006 г., когда речные воды

растекались по поверхности льда, смешиваясь со снегом. В конечном итоге были сформированы новые слои льда снежного генезиса. С речной водой поступало большое количество взвеси, а вместе с ней загрязнений различного происхождения.

Таблица 4.3.3.3.4.

Содержание липидов и алифатических углеводов в снежно-ледяном покрове устья р Северной Двины (март, 2005 г.) [Немировская, 2009].

Станция	Объект	Горизонт	Форма	Липиды		АУВ, %
				мкг/л		от липидов
2а	Снег	0-5 см	Раств.	63.0	51.5	81.63
			Взвеш.	1742.8	119.0	6.83
	Лед	0-16 см	Раств.	246.8	11.3	4.57
			Взвеш.	1499.4	223.7	14.92
	Лед	16-49 см	Раств.	321.3	119.0	37.04
			Взвеш.	110.4	57.1	51.73
	Вода	0 м	Раств.	135.2	57.1	42.25
			Взвеш.	130.1	98.4	75.61
	Вода	3 м	Раств.	73.8	52.3	70.87
			Взвеш.	114.2	60.3	52.77
	Вода	14 м	Раств.	103.5	88.8	85.79
			Взвеш.	100.9	59.0	58.49
3а	Снег	0-7 см	Раств.	123.8	53.6	43.27
			Взвеш.	253.9	98.4	38.75
	Лед	0-23 см	Раств.	76.2	30.2	39.59
			Взвеш.	1409.0	114.0	8.08
	Лед	23-24 см	Раств.	1038.9	155.9	15.01
			Взвеш.	139.0	64.7	46.58
	Вода	0 м	Раств.	35.7	11.2	31.37
			Взвеш.	685.4	97.1	14.17
	Вода	5 м	Раств.	55.5	38.1	68.58
			Взвеш.	37.0	15.0	40.54
	Вода	14 м	Раств.	32.8	27.2	82.93
			Взвеш.	83.3	61.2	73.47
11	Лед	0-24 см	Раств.	351.0	272.5	77.63
			Взвеш.	299.9	260.2	86.77
	Лед	24-45 см	Раств.	489.1	402.2	82.24
			Взвеш.	41.2	22.2	53.84
	Вода	0 м	Раств.	338.0	279.3	82.63
			Взвеш.	223.7	107.1	47.87
12	Вода	0 м	Раств.	1858.0	534.7	28.78
			Взвеш.	164.2	100.0	60.87
20	Вода	0 м	Взвеш.	190.4	59.5	31.25

Изменение концентраций липидов и АУВ происходило в меньшей степени, чем $C_{орг}$ (рис. 4.3.3.3.7), что, скорее всего, обусловлено поступлением других ОС от предприятий целлюлозной и бумажной промышленности. Поэтому доля АУВ в среднем составила всего 10.8% от $C_{орг}$.

Напротив, в снежно-ледяном покрове р. Пинеги наблюдалось увеличение концентраций в нижних частях керна льда. При среднем содержании АУВ в снеге на льду р. Северной Двины 174 мкг/л (в среднем 5.13% от $C_{орг}$) их доля в составе $C_{орг}$ в 6 раз выше по сравнению с фоновыми районами — 0.87% (СЛЮ, поднятие Менделеева).

Распределение ПАУ в этом районе также подтверждает их поступление из атмосферы, так как в снеге (во взвеси) их содержание (98–216 нг/л) выше, чем в поверхностных водах (13–48 нг/л). Показательны в этом плане данные, полученные для снежно-ледяного покрова ст. 2 (рис. 4.3.3.3.8). Здесь происходило уменьшение концентраций суммы ПАУ при переходе от снега ко льду и к поверхностным водам. В снеге содержание пирена близко к содержанию флуорантена, соответственно 55.4 и 66.3 нг/г, что может указывать на свежее загрязнение пирогенными ПАУ, т.е. маркеры в составе ПАУ снежной взвеси в районе Архангельска свидетельствуют об антропогенном пирогенном их происхождении. Отношение П/ПЛ в снеге и льдах изменялось в интервале 1.04–3.33; ПЛ (перилен) — полиарен геохимического фона, имеющий преимущественно терригенное происхождение. Напротив, в воде, где пирогенных соединений меньше отношение П/ПЛ изменялось от 0.23 до 0.49. Кроме того, отношение (П+БП)/(Ф+ХР) в снеге и льдах в среднем 2.33 выше, чем в водной взвеси (в среднем 1.56). Последнее, также может свидетельствовать в пользу эолового поступления пирогенных полиаренов.

Примечательно, что во время паводка в 2005 г., согласно маркерам, в составе ПАУ донных осадков, максимальное количество пирогенных соединений было установлено в районе г. Новодвинска [Немировская, 2006], где в марте была зафиксирована максимальная концентрация взвеси в снеге. Видимо, при небольших глубинах полиарены при таянии снега попадают с взвесью в донные осадки без существенных изменений (скорость осаждения превышает скорость трансформации).

В относительно чистом районе Белого моря — губа Чупа в Кандалакшском заливе, наблюдался рост концентраций $C_{орг}$, липидов АУВ и ПАУ в нижних слоях льдов (табл. 4.3.3.3.5) [Немировская, 2009], так же, как в районе поднятия Менделеева.

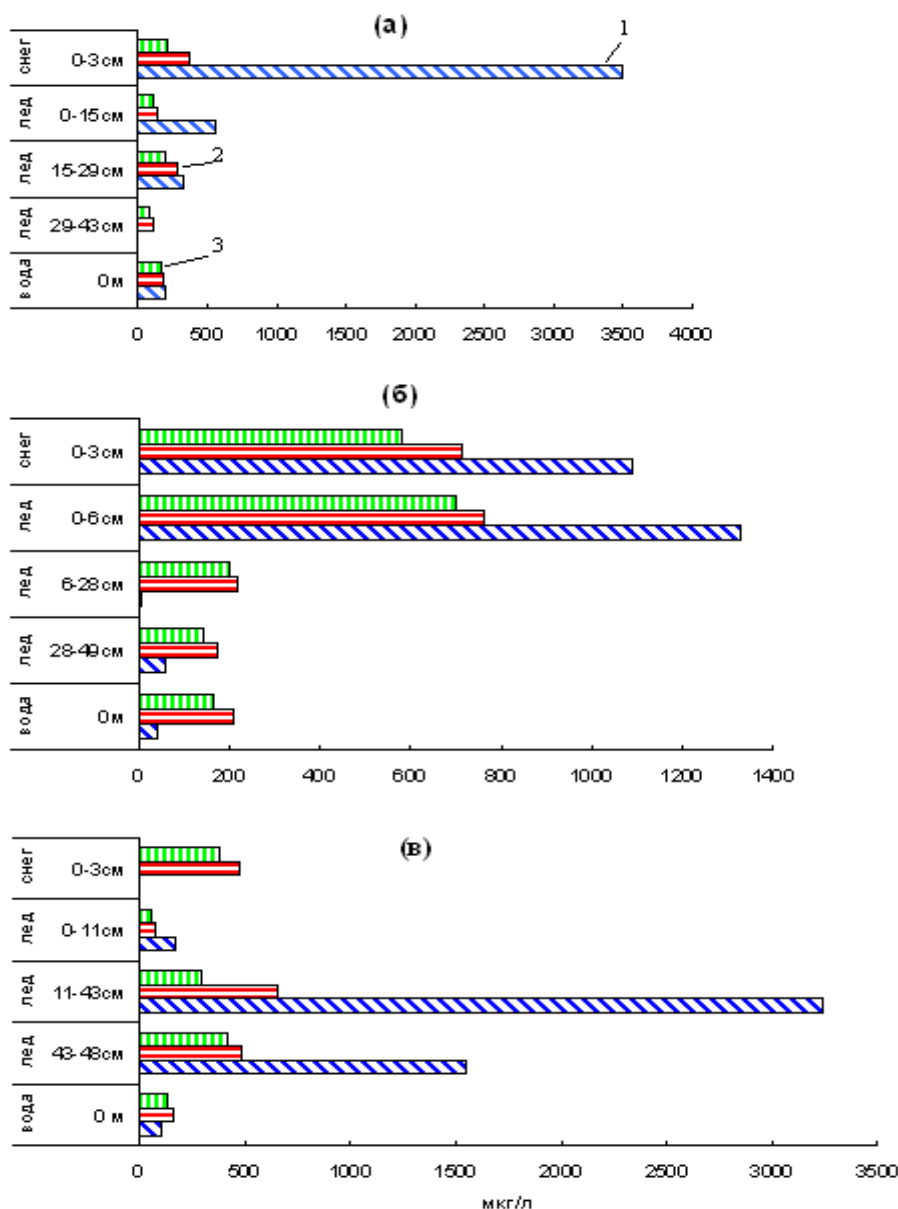


Рис. 4.3.3.3.7. Распределение органических соединений во взвеси снежно-ледяного покрова в устье р. Северной Двины в марте 2007 г. (а — ст.1, б — ст. 2, в — ст.4, расположение станций приведено на рис. 15) 1 — АУВ; 2 — липиды, 3 — $C_{орг}$ [Немировская, 2009].

Включение водной взвеси в состав льда происходит в результате подъема к поверхности новообразованных единичных кристаллов льда с сорбированными ими частицами взвеси, поэтому обычно количество ОС увеличивается на границе лед—вода. Из-за перепада температуры между подледной водой и льдом происходит развитие ледовых микроводорослей. Их биомасса во льду губы Чупа зимой 2004 г. колебалась от 130 до 1400 mgC/m^2 [Сажин и др., 2004]. Высокая пористость льдов создает условия для аккумуляции здесь не только планктонных организмов, но и ОС во взвешенной

форме, при этом содержание АУВ_в в составе липидов и С_{орг} здесь было довольно низким, что характерно для свежееобразованного ОВ.

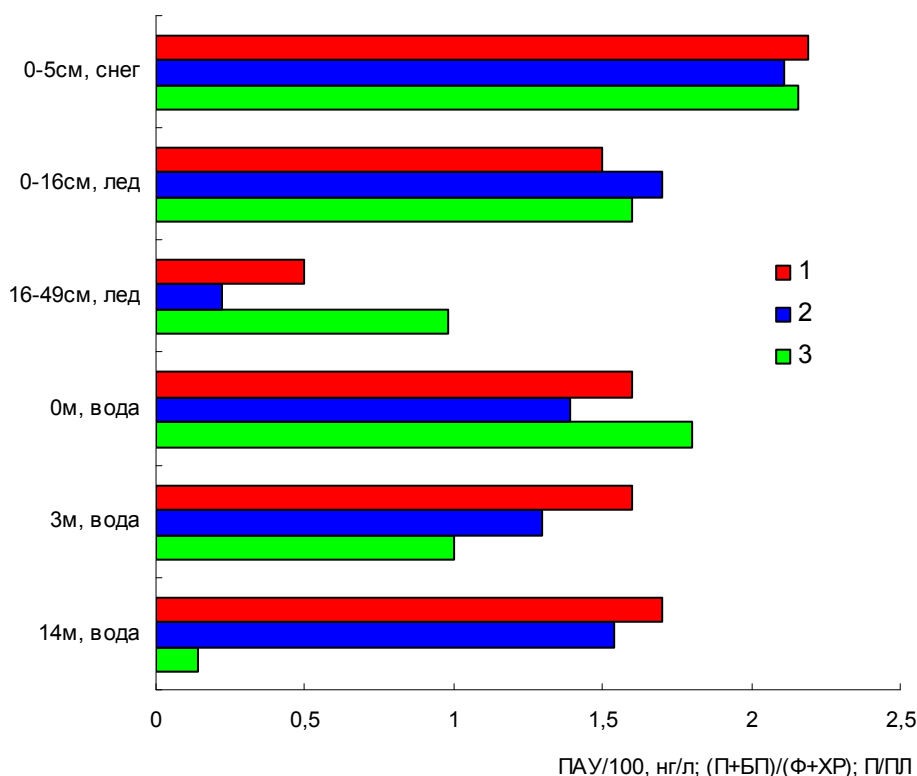


Рис. 4.3.3.3.8. Распределение концентраций и маркеров в составе ПАУ взвеси снежно-ледяного покрова ст.2 (1- Σ ПАУ, нг/л; 2 – (П+БП)/(Ф+ХР), 3 – П/ПЛ (П - пирен, БП - бенз(а)пирен, Ф – фенантрен, ХР - хризен, ПЛ – перилен) (зима, 2005 г.) [Немировская, 2009].

Количество АУВ на мг воздушно-сухой взвеси понижалось к границе лед–вода, в большей степени на периферийных станциях в губе Чупа (в 7–11.5 раза), где состав взвеси был более биогенным. Как уже отмечали, при трансформации липидов или при поступлении нефтяных УВ количество АУВ в их составе обычно повышается. Биогенный характер ОС подтверждают наличие связей в их распределении в толще льдов: $r(C_{\text{орг}}\text{-лип})=0.83$; $r(C_{\text{орг}}\text{-АУВ})=0.67$; $r(\text{лип}\text{-АУВ})=0.88$, а также состав алканов – доминировали легкие гомологи.

Содержание ПАУ также возрастало к нижней части льда – от 86 до 347 нг/л (рис. 4.3.3.3.9). Концентрации ПАУ в припайных льдах Белого моря, так же, как и АУВ, оказались значительно выше, чем во льдах фоновых арктических районов, где они не превышала 110 нг/л в районе желоба Франца-Виктории и 54 нг/л в районе поднятия Менделеева.

Таблица 4.3.3.3.5.
Распределение взвеси и органических соединений во взвеси в
снежно-ледяном покрове (Кандалакшский залив, губа Чупа, март 2004 г.)
[Немировская, 2009].

Объект	Горизонт	Взвесь	C _{орг}	Липиды	АУВ	% от C _{орг}		Липиды	АУВ
						липиды	АУВ		
		мг/л	мкг/л					мкг/ мг взвеси	
Станция 1									
Снег	0-2 см	0.63	282.6	89.5	80.2	31.7	28.4	142.1	127.3
Снег	2-3 см	0.24	423.8	176.8	129.8	41.7	30.6	736.7	540.8
Лед	0-18 см	1.05	972.1	252.3	150.6	26.0	15.5	240.3	143.4
Лед	18-29 см	1.33	728.2	137.0	123.0	18.8	16.9	103.0	92.5
Лед	29-31 см	13.4	5566.7	490.9	263.6	8.8	4.7	36.6	19.7
Станция 2									
Снег	0-2 см	1.72	585.1	257.8	209.3	44.1	35.8	149.9	121.7
Лед	0-9 см	1.13	608.2	92.1	60.2	15.2	9.9	81.5	53.3
Лед	9-15 см	1.30	1670.6	352.0	180.0	21.1	10.8	270.8	138.5
Лед	15-25 см	1.07	860.1	201.9	59.1	23.5	6.9	188.7	55.2
Лед	25-30 см	26.30	8390.1	621.2	309.1	7.4	3.7	23.6	11.8
Вода	1м	0.86	320.1	84.7	20	26.5	6.2	98.5	23.3
Станция 3									
Лед	0-9 см	3.47	625.7	299.5	271.6	47.9	43.4	86.3	78.3
Лед	9-18 см	1.80	402.9	228.8	206.3	56.8	51.2	127.1	114.6
Лед	18-28 см	3.57	1546.7	282.5	150.4	18.3	9.7	79.1	42.1
Лед	28-30 см	24.20	6573.3	496.3	471.2	7.6	7.2	20.5	19.5
Вода	1м	0.81	140.1	63.0	54.9	45.0	39.2	77.8	67.8
Станция 5									
Лед	0-11 см	1.83	382.1	168.5	171.4	44.1	44.9	92.1	93.7
Лед	11-18 см	1.10	654.1	99.2	37.5	15.2	5.7	90.2	34.1
Лед	18-32 см	0.53	296.7	52.4	41.3	17.6	13.9	98.9	77.9
Лед	32-55 см	4.80	1825.2	468.2	327.0	25.7	17.9	97.5	70.2
Вода	1м	0.50	317.1	244.7	144.9	77.2	45.7	489.4	289.8
Станция 6									
Лед	0-20 см	1.50	438.9	90.7	62.5	20.7	14.3	60.5	41.7
Лед	20-40 см	1.73	808.1	344.0	299.2	42.6	37.0	198.8	172.9

В снежно-ледяном покрове губы Чупа отношение (П+БП)/(Ф+ХР) изменялось в интервале 0.79 – 1.43 и наряду с довольно высокими значениями отношения ФЛ/П – 0.61-0.80 может свидетельствовать о меньшем поступлении пирогенных соединений, по сравнению с устьем р. Северной Двины. Если на ст. 1 более высокая величина отношения (П+БП)/(Ф+ХР) приурочена к верхней части ледового ядра (соответственно, 0.93 и 0.79), то на прибрежной ст. 6 – к нижней (соответственно, 1.17 и 1.43). Скорее

всего, так же, как на ст. 4 (р. Пинега), пирогенные ПАУ аккумулируются льдами из водной взвеси.

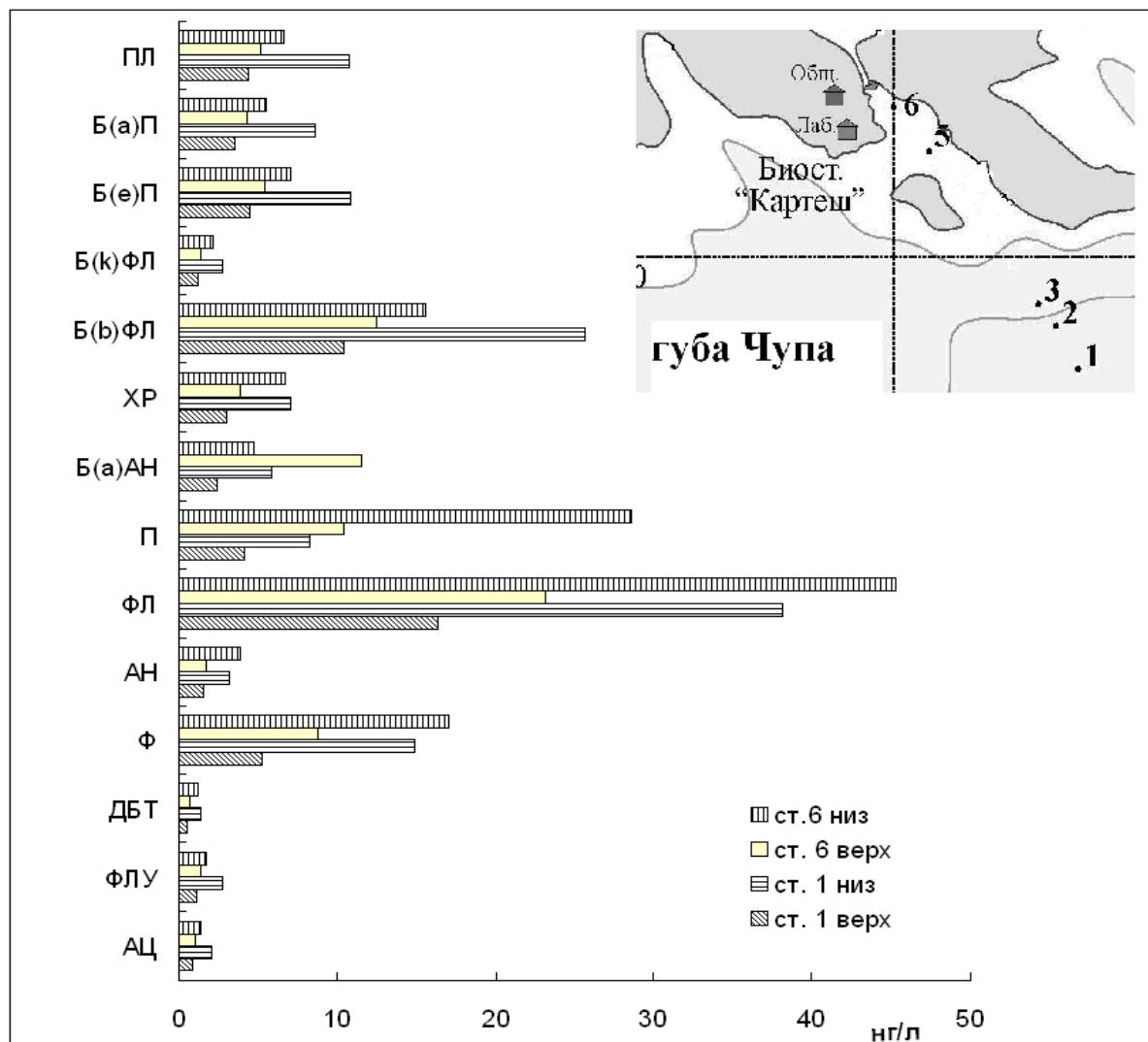


Рис. 4.3.3.3.9. Состав ПАУ ледовой взвеси в районе губы Чупа Кандалакшского залива: 1, 2 — ст.6, 3, 4 — ст.1; 1, 3 — верх, 2, 4 — низ ледового керна
 АЦ—аценафтен, ФЛУ — флуорен, ДБТ — дибензтиофен, Ф — фенантрен, ФЛ— флуорантен, П — пирен, Б(а)АН — бенз(а)антрацен, ХР — хризен, Б(б)ФЛ — бенз(б)флуорантен, Б(к)ФЛ — бенз(к)флуорантен, БеП — бенз(е)пирен, Б(а)П — бенз(а)пирен, ПЛ — перилен [Немировская, 2009].

Таким образом, однолетние льды Белого моря фиксируют состояние поверхностного слоя вод в период замерзания и сохраняют эту информацию до таяния (особенно для взвешенных веществ). Содержания ОС в снежно-ледяном покрове в исследованных районах Белого моря значительно превышало их величины в фоновых акваториях Арктики и Антарктики.

На основании данных по содержанию и составу УВ в снежно-ледяном покрове была сделана попытка оценить их потоки в Белом море. Расчеты показали, что поток

АУВ во взвеси снега колеблется от 0.083 мг/м²/сут (губа Чупа) до 0.201 мг/м²/сут (устье северной Двины, Архангельск). Эта величина близка к потоку АУВ во взвеси над фотическим слоем периферии Двинского залива – 0.279 мг/м²/сут (анализ данных седиментационных ловушек) [Новигатский, устное сообщение].

Ледообмен между Белым и Баренцевым морями не является определяющим в их ледовом бюджете [Зубакин, Хведынич, 1982]. Поэтому при таянии снежно-ледяного покрова весь аккумулярованный материал остается в море. На основании изучения снежно-ледяного покрова в устье р. Северной Двины и губы Чупа была сделана попытка оценить количественно вклад АУВ в процессы современного седиментогенеза. При площади Белого моря 95000 км² и толщине льда в среднем 0.5 м, объем льда составляет 47.5x10⁶ м³. Если среднюю концентрацию АУВ в ледовой взвеси принять равной 200 мкг/л, то с ледовым стоком в Белое море попадает 9.5 т АУВ. Эта величина (с учетом площади моря и толщины ледового слоя) сопоставима с ледовым стоком АУВ во взвеси в целом для высокоширотных районов Мирового океана, который оценивается величиной 880 тыс. т [Немировская, 2009].

ХАРАКТЕРНЫЕ УРОВНИ УГЛЕВОДОРОДОВ В МОРЯХ АРКТИКИ

Главные источники поступления нефтяных УВ в морские воды в Арктике – потоки с суши и атмосфера, поступления нефтепродуктов при добыче и транспортировке нефти и с льяльными водами в судоходных районах (глава 4.3.3.1). Существенный вклад вносят природные высачивания в нефтегазоносных районах [АМОР, 2007]. Кроме того необходимо учитывать природный устойчивый биогеохимический фон УВ.

Поэтому при определении загрязненности морских вод нефтяными УВ необходимо знать их доантропогенные уровни, т.е. те уровни, которые существовали в природе до того, как человек изменил их в результате своей деятельности [Патин, 2001]. Вполне понятно, что без изучения фоновых углеводородных концентраций, мы не сможем выделить антропогенную составляющую. При этом необходимо учитывать, что в каждом конкретном районе могут существовать свои локальные углеводородные уровни, которые зависят от гидробиологической и геохимической ситуации в акватории. Кроме того, нефтяные УВ могут способствовать образованию УВ вторичного, биогеохимического происхождения [Немировская, 2004; Corner, 1978], т.е. современного биогенного углеводородного фона.

Влияния разных каналов и источников загрязнения, а также аналитические трудности, возникающие при определении низких концентраций УВ, приводят к тому что, результаты, полученные разными методами и разными авторами, трудно

сопоставить. Поэтому в этой главе мы будем опираться на данные, полученные при определении УВ в основном ИК- или хроматографическими методами.

Исследования, проведенные в 1998-2007 г.г. показали, что в поверхностных водах концентрации, превышающие 50 мкг/л (ПДК для нефтяных УВ), встречаются очень редко [Немировская, 2004; Немировская, 2010]. Максимальное за весь период содержание АУВ_р - 93 мкг/л (**рис. 4.3.3.3.10.**) установлено не в районе нефтяных вышек, а в области скопления рыболовных судов в восточной части Норвежского моря на апвеллинге континентального склона (акватория о-ва Вестеролен, Скандинавского побережья). В этом районе определена максимальная концентрация РОУ в Норвежском море – 3.27 мкгС/л при средней 2.28 мкгС/л. Однако, несмотря на общую тенденцию в распределении АУВ и РОУ, непосредственной корреляции между их концентрациями не наблюдалось ($r=0.21$; $n=8$), что может свидетельствовать о влиянии, кроме биогенных, других источников, формирующих состав АУВ и ОВ. Примечательно, что в районе добычи нефти средняя концентрация 32 мкг/л ($\delta=23.6$) превысила среднюю величину по всему разрезу – 23.8 мкг/л в 1.4 раза.

Воды окраинных морей по трассе Севморпути (Баренцево, Печорское, Карское, Лаптевых, Восточно-Сибирское) можно отнести к эстуарно-шельфовым районам, так как они находятся под влиянием рек: Обь, Енисей, Лена, Печора и др. Огромный объем речного стока (около 2500 км³/год), позволяет рассматривать этот источник в качестве основного поставщика УВ (в составе терригенного ОВ) в эти районы. До начала реализации крупномасштабных проектов разведки и добычи углеводородного сырья на шельфе Баренцева и Карского морей прямое поступление сырой нефти имело крайне ограниченный характер [Лебедева, 2001]. Однако, как было показано в главе 4.3.1. в настоящее время в верхнем течении р. Печора и в южной части Тазовской губы уже ведется активная разработка нефтяных месторождений. По трассе Севморпути концентрации АУВ_р в поверхностных водах изменялись в интервале 0-33 мкг/л, в среднем 17 мкг/л ($n=31$, $\sigma=7$, рис.). Полученные данные оказались сопоставимы с величинами, установленными в шельфовых морских акваториях. Поступление нефтяных УВ в результате сброса льяльных вод и при аварийных разливах во время эксплуатации судов по трассе Севморпути оценивалось в 50-200 т за навигацию [Лебедева, 2001] и не сопоставимо с масштабами воздействия речного стока и поступлениями из атмосферы.

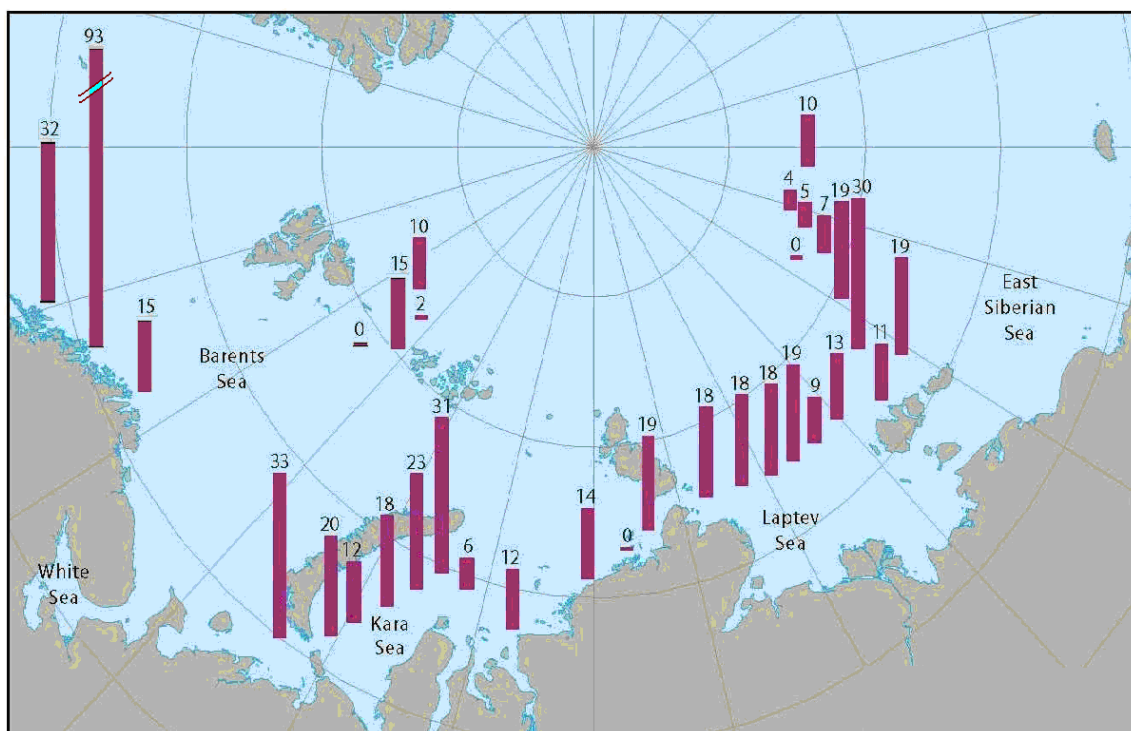


Рис. 4.3.3.10. Распределение АУВ (мкг/л) в поверхностных водах [Немировская, 2004].

Наиболее высокие концентрации (22-33 мкг/л) установлены в областях, находящихся под влиянием рек Оби и Енисея, а также в Печорском море. В более поздних исследованиях также было отмечено, что содержание АУВ в воде Печорского моря изменялось в пределах 0.0-90 мкг/л, составляя в среднем 20 мкг/л [Ильин и др. 2004]. Увеличение концентраций отмечено также в Восточно-Сибирском море в районе появления льдов – до 30 мкг/л (рис. 4.3.3.10). В краевых зонах льдов создаются благоприятные условия для развития планктона [Мельников, 1989; Кодина и др., 2001], что в свою очередь способствует образованию АУВ. В остальных районах в составе алканов наблюдалось практически равное количество низко- и высокомолекулярных гомологов.

В шельфовых водах Печорского моря повышенные концентрации АУВ, скорее всего, связаны с нефтяным загрязнением, так как здесь уже происходит разработка углеводородных месторождений. Кроме того, на формирование углеводородных уровней оказывает влияние сток р. Печора, принимающий отработанные воды с предприятий нефтедобывающей промышленности [Лебедева, 2001]. Эти данные сопоставимы с результатами, полученными ранее, где содержание АУВ в водах Печорского моря составило 30 мкг/л, в Печорской губе – 10 мкг/л, в районе

Штокмановского месторождения - 10-20 мкг/л [Экосистемы и биоресурсы, 1996; Химические процессы, 1997].

Карское море

В водах открытой части Карского моря интервал изменения содержания в поверхностном слое для АУВ_р составил 5.2 – 31.1 мкг/л, а для АУВ_в – 3.2 – 26.8 мкг/л.

На разрезе Карское море – п-ов Ямал содержание АУВ_р изменялось в интервале от 5.2 до 12.3, в среднем 7.6 мкг/л, а АУВ_в – от 3.2 до 19.2 в среднем 10.4 мкг/л. Вариабельность концентраций для АУВ_в ($\sigma=0.6$) немногим выше, чем АУВ_р ($\sigma=0.4$), что может быть обусловлено лабильностью самих взвесей. Ямальское течение, зарождающееся в районе пролива Карские ворота, приносит баренцевоморские воды, которые, видимо, обогащены органическими соединениями – ОС (растворенным – РОУ и взвешенным – ВОУ, липидами и УВ). Концентрации РОУ на мористых станциях также оказались выше – 2.17–3.15 мгС/л, чем при приближении к п-ову Ямал – 1.59 мгС/л. Это совпадает также с более ранними результатами, полученными в Карском море, где в западной части первичная продукция оценена в 170 мгС м⁻²сут⁻¹, а в восточной – в 25 мгС м⁻²сут⁻¹ [Романкевич, Ветров, 2001]. В тоже время содержание УВ в открытых водах и при приближении к п-ову Ямал различалось незначительно, несмотря на увеличение интенсивности флуоресценции и хлорофилла в этом направлении. Максимальное содержание в открытых водах моря, совпадающее с локальным повышением концентрации взвеси у поверхности (до 0.6 мг/л) и хлорофилла (до 1.4 мг/м³), вероятно связано с развитием фитопланктона. Видимо фитопланктон в большей степени влияет на концентрации АУВ, чем минеральная взвесь.

Наибольшая изменчивость концентраций УВ характерна для разреза Обская губа – Карское море (маргинальный фильтр р. Обь, рис. 4.3.3.3.11): для АУВ_р – 6–291 мкг/л, а для АУВ_в – 10–310 мкг/л (табл. 4.3.3.3.6) [Немировская, 2010]. В Обской губе АУВ в поверхностных водах преимущественно содержались в растворенной форме. Далее по разрезу происходило увеличение концентраций как растворенных, так и взвешенных форм ОС. В интервале солености 0.05-0.6 епс отношение АУВ_р/АУВ_в изменялось от 1.65 до 1.35. Стратификация вод в этом районе незначительна, так как в начале разреза, вплоть до 72.4° с. ш. величины придонной и поверхностной солености практически совпадали. Однако в придонных водах доминировали АУВ_в (АУВ_р/АУВ_в=0.56 – 0.32), очевидно из-за влияния нефелоидных придонных течений.

Таблица 4.3.3.3.6.
Содержание органических соединений в поверхностных водах во взвеси на разрезе Обская губа – Карское море [Немировская, 2010]

Станция	S епс	Взвесь мкг/л	Липиды	АУВ мкг/л	АУВ мкг/мг	АУВ, мкг/мг	АУВ _р /АУВ _в	ПАУ, нг/л	ПАУ, нг/мг
---------	-------	--------------	--------	-----------	------------	-------------	------------------------------------	-----------	------------

			мкг/л		взвеси	БОУ			взвеси
4993	0.05	231.3	112.7	45.7	1.98	49.7	1.65	2.5	109.4
4994	0.6	343.7	427.0	215.9	6.28	145.0	1.35	17.2	500.4
4995	1.5	217.0	224.2	151.6	6.99	214.8	0.94	15.5	713.4
4996	5.5	196.0	279.1	189.4	9.66	291.4	0.48	3.0	154.1
П-9	6	183.0	200.1	130.5	16.88	-	0.18	5.2	284.2
П-10	8.6	128.0	189.4	90.8	9.59	-	0.53	5.0	387.5
5000	9.3	4.0	36.8	9.70	24.25	49.0	0.74	2.5	6175.0
5001	18.5	3.1	31.5	15.9	51.38	135.3	0.42	2.7	2387.1
5002	20.6	5.6	24.8	12.5	22.39	83.5	0.48	0.7	767.9
5003	21	5.5	35.9	20.6	37.45	170.0	1.01	0.4	763.6
5004	21	4.3	40.3	21.4	49.8	142.5	1.29	0.4	720.9

В диапазоне солёности от 1 до 5.5 епс из поверхностных вод выводится основное количество ОС, так как их концентрации уменьшались. На этом участке разреза при осаждении взвеси происходит захват и растворённых ОС. С увеличением солёности концентрации растворённых ОС уменьшались, а взвешенных увеличивались, и при $S=6$ епс минимум растворённых форм соответствовал максимуму взвешенных (для $AУВ_p/AУВ_v=0.18$), так как $AУВ_p$ переходят во взвешенные, и содержание $AУВ_v$ в пересчёте на мг взвеси увеличивалось в 8.5 раз (с 2 до 16.9 мкг/мг взвеси). Этому способствует содержание в пресноводной части маргинального фильтра большого количества взвеси, гуминовых, фульвокислот, железа и бактерий [Лисицын, 2001]. Кроме того, высаливающее действие морской воды приводит к переходу растворённых форм АУВ во взвесь. В более солёных водах растворённые и взвешенные формы органических соединений изменялись синхронно (рис. 4.3.3.3.11.б)

Согласно гидрологическим данным самый резкий фронт приурочен к 72.20 с.ш., т.е. к области с солёностью с 1.5 епс, район ст. 4995 (рис. 4.3.3.3.11а). Его положение фиксировалось в пространственном распределении не только УВ, но и взвеси, интенсивностей флуоресценции и хлорофилла «а». В более солёных водах количество ОС во взвеси вновь возрастало, благодаря процессам флокуляции. При $S>9.3$ епс происходило уменьшение содержания $ОС_p$ и $ОС_v$. В поверхностных водах концентрации взвеси, БОУ, липидов и $AУВ_v$ уменьшались синхронно: $r(\text{липиды—взвесь})=0.78$; $r(AУВ—взвесь)=0.74$. В области смешения речных вод с морскими содержание $AУВ_v$ выше, чем $AУВ_p$. Только на морских станциях вновь доминировали $AУВ_p$. В целом по разрезу диапазон концентраций между речными и морскими водами для $AУВ_p$ выше, чем для $AУВ_v$. Такое распределение между растворённой и взвешенной формами АУВ характерно для арктических рек, протекающих по болотистым почвам богатых гумусом [Лисицын, 2001]. Поэтому не только для устья Оби, но и для устья других рек (в частности Северной Двины) потери в концентрациях между $AУВ_p$ выше, чем для $AУВ_v$ (табл. 4.3.3.3.7.).

Таблица 4.3.3.3.7.

Потери АУВ на геохимическом барьере река-море [Немировская, 2010].

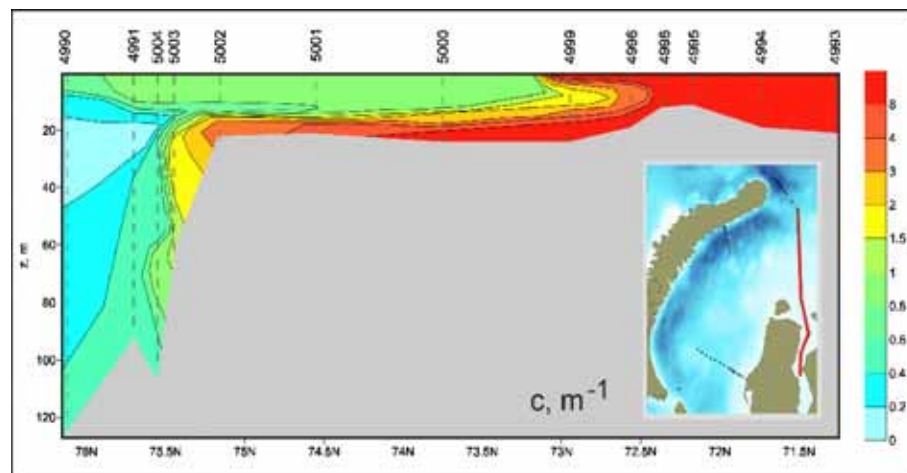
Река	Горизонт	Потери	Река	Горизонт	Потери
Сев. Двина	пов.,2001	25/0	Нева	ПМС	47/20
	пов.,2003	33/14		пов.	63/85
	пов.,2006	24/15	Неман	пов.	75/-
	пов.,2007	-/67		пов.	10/75
	пов., 1993	-/25	Даугава	дно	50/-
	пов, 2007	37/27		ПМС	68/48
Енисей *	пов.,1993*	-/17	пов.	88/80	
Конго	пов.	47/73	дно	77/80	
Лимпопо	пов.	68/92	Нарва	пов.	17/80
Замбези	пов	65/82	Днепр	пов.	84/80
			Рона **	пов., 1992	-/85
			пов., 1994	-/76	

В числители - растворенные, в знаменатели – взвешенные

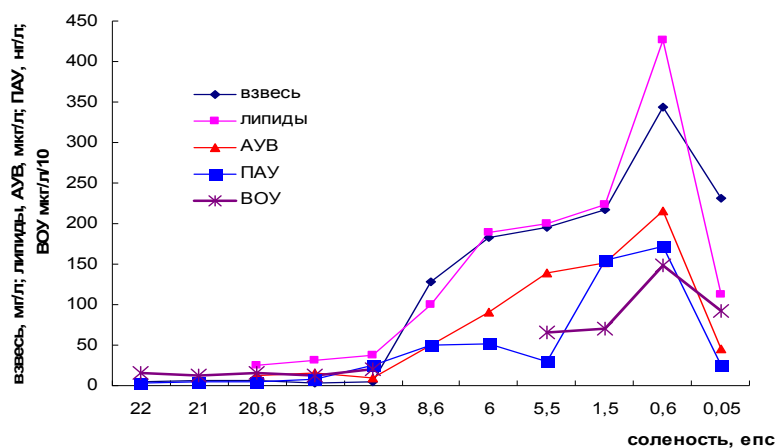
* Fernandes, Sicre, 2000; ** Daiet al, 1995.

Напротив, для рек умеренного и тропического поясов на геохимическом барьере река — море в большей степени происходит изменения концентраций АУВ_в. В открытых районах Карского моря содержание АУВ_в не превышало 13 мкг/л, а в районе желоба Св. Анны — составили всего 6—7 мкг/л. Обусловлено это, по-видимому, низким количеством биогенов и низкими температурами воды, которые определяют низкую первичную продукцию этих акваторий [Fernandes, Sicre, 2000].

(а)



(б)



(В)

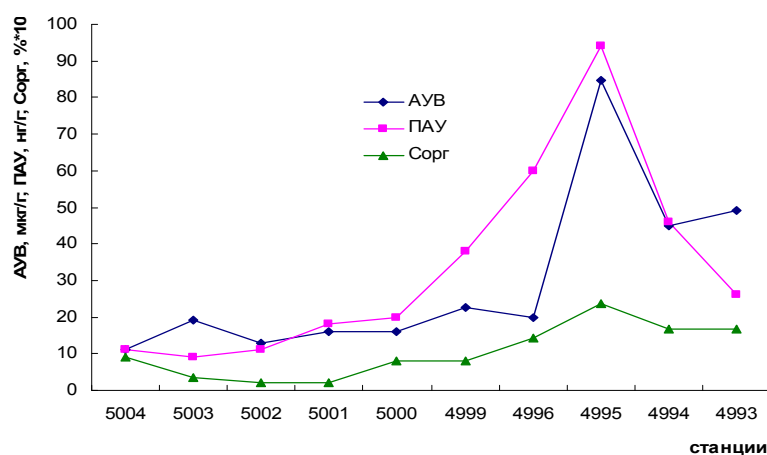


Рис. 4.3.3.11. Распределение взвеси (по показателю ослабления света) - (а), содержание органических соединений и взвеси в поверхностном слое воды (б), и органических соединений в поверхностном слое донных осадков на геохимическом барьере Обская губа – Карское море (сентябрь, 2007 г.) [Немировская, 2010].

Примечательно, что содержание АУВ укладывалось в интервал концентраций для арктических морей: 10 – 22 мкг/л (табл. 4.3.3.3.8) Эти величины, как и ранее [Галимов и др. 2006; Качество морских вод, 2005], ниже рыбохозяйственного значения ПДК в водоемах для нефтяных УВ – 50 мкг/л. В направлении пелагиали наблюдалось четкое уменьшение их концентраций. Хорошая корреляция между содержанием липидов, УВ, С_{орг} и взвесью может предполагать, что эрозия берегов и вынос рек, как и ранее, являются основными источниками АУВ [Fernandes, Sicre, 2000].

Изучение n-алканов, ОВ, и $\delta^{13}\text{C}$ в эстуариях Оби и Енисея показало, что влияние рек ощущается на 100 км от берега, хотя в устьевых районах осаждается около 70% выносимого ОВ [Fernandes, Sicre, 2000]. При этом в составе АУВ возрастает доля низкомолекулярных алканов, так как во внешней «биологической» области маргинального фильтра, возможно, их автохтонное образование. С увеличением

прозрачности воды возрастает мощность слоя фотосинтеза, и возникают условия для массового развития фитопланктона [Лисицын, 2001]. Видимо, по этой же причине морские воды в эстуарии Енисея оказались наиболее обогащены изотопно-тяжелым органическим углеродом ($\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}=-25.2\pm 0.5\text{‰}$), имеющим более «свежий» планктоногенный генезис, по сравнению с «рециклированным» терригенным веществом ($\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}=-27.9\pm 0.4\text{‰}$), принесенным с суши [Кодина и др., 1999].

Только при приближении к берегу в бухте Благополучия (о. Новая Земля) содержание АУВ_p повысилось до 27.8 мкг/л. Существование циркумконтинентальной зональности приводит к повышению концентраций АУВ в прибрежно-шельфовых водах.

Содержание ПАУ также уменьшалось на разрезе Обская губа — Карское море с максимум так же, как и АУВ, при солености 1.5 епс (рис. 4.3.3.3.17 б). Однако в более соленых водах повышение концентраций в распределении ПАУ выражено в меньшей степени, чем АУВ. Связано это очевидно с различной природой и сорбционными способностями этих углеводородных классов, зависящей от их физико-химических свойств и способностью к межмолекулярным и сорбционным взаимодействиям: АУВ образуются в процессах биосинтеза, а также поступают в водоемы с нефтяным загрязнением [Ровинский и др., 1988]. Гидрофобные АУВ преимущественно сорбируются взвесью, а более гидрофильные полиарены, при доминировании в их составе 3-4-х кольчатых соединений, переходят в растворенную форму. Однако так же, как для АУВ, концентрация взвеси остается контролирующим фактором при распределении ПАУ: $r(\text{взвесь}-\text{ПАУ})=0.77$ ($n=9$) и между распределением этих углеводородных классов в поверхностных водах существует зависимость. В тоже время в пересчете на мг взвеси максимальное содержание установлено на мористых станциях, т.е. убыль концентраций полиаренов происходит в меньшей степени по сравнению с взвесью. В составе ПАУ доминировал фенантрен, образующийся в природных процессах.

Таблица 4.3.3.3.8.

Содержание алифатических углеводородов (ИК-метод) в поверхностных водах арктических морей [Немировская, 2010].

Район	Год	Количество проб	Концентрация, мкг/л		
			Средняя	Интервал	σ
Баренцево море	1998	21	15	0—22	7
	2007	6	16	8—19	4
Северное море	2001	9	22	16—36	8
Шельф Западной Европы	2001	6	9	1—18	7
Европы	2003	10	16	6—39	10

Северный морской путь (Баренцево, Карское, Лаптевых, Восточно—сибирское моря)	2000	33	17	0—33	7
Северный Ледовитый океан (170 ⁰ в.д.-170 ⁰ з.д.; 81 ⁰ -82 ⁰ с.ш.)	2000	18	10	0—26	7
Карское море	2007	14	16	5—31	8
Белое море	2001	32	12	5—45	5
	2003	13	18	11—30	6
Балтийское море	1983-1991	285	12	1—77	21
	2008	30	11	0—49	14

В Обской губе значительна доля перилена, имеющего также биогенное происхождение. К минорным компонентам в составе ПАУ воды и фильтрационной взвеси относится бенз(а)пирен, обладающий канцерогенными и мутагенными свойствами. По данным ММБИ (ГХ+МС) в воде в 2002 г. был установлен довольно широкий спектр ПАУ (табл. 4.3.3.3.9). Средняя суммарная концентрация полиаренов составила 115 нг/л. В составе ПАУ преобладали нафталины (27 % от Σ ПАУ) – типичное нефтяные соединения. Пирен, флуорантен и алкилзамещенные ПАУ пирогенного генезиса составляют лишь около 2 %. Доля природных ПАУ (фенантрена) в среднем составила около 15 % от суммы ПАУ.

В 2003 и 2005 г.г. содержание ПАУ в Обском и Енисейском заливах изменялось 13.3 до 54.5 нг/л [Cargol et al, 2007]. Их концентрации значительно выше, чем в других районах моря. В составе ПАУ доминировал нафталин, флуорен, фенантрен и его алкилированные гомологи, которые составляли 88-95% от суммы ПАУ. Считалось, что наиболее вероятный источник полиаренов - нефтяное загрязнение. Считается, что поступление ПАУ с водами Оби и Енисея составило соответственно 15.5 и 11 т [Cargol et al, 2007].

Таблица 4.3.3.3.9.
Концентрация полиароматических углеводородов в воде Карского моря, нг/л [Ильин, 2005]

Ингредиент	Средняя концентрация
нафталин	13.4
бифенил	21.2
метил-нафталин	18.8
2,6-диметил нафталин	4.3
фенантрен	17.5

флуорен	30.1
антрацен	1.4
флуорантен	3.1
пирен	2.9
бенз (а) антрацен	1.1
бенз (b)-флуорантен	0.62
бенз (к)-флуорантен	0.87

В устьевых областях рек Оби и Енисея и ранее (в 1993 и 1997 г.г.) [Fernandes, Sicre, 1999, Fernandes, Sicre, 2000] были отмечены сложные зависимости между распределением солености, взвеси и ОС. Влияние таких явлений, как приливно-отливная активность, взмучивание придонного слоя, штормовые проявления нарушают связи между распределением взвеси и ОС. Кроме того, возможно также новообразование ОС за счет биоассимиляции углерода, которое было установлено в устье Енисея по изотопному составу ^{13}C [Галимов и др., 2006]. На морских станциях маргинального фильтра увеличение содержания ОС происходило за счет 2-х главных источников: ОС морского планктона и коагулированного ОС коллоидного и растворенного, частично переходящего в зонах смешения во взвесь $>0.4 - 0.6$ мкм.

В донных осадках в 2007 г. содержание $C_{\text{орг}}$ не превышало 2.36%, АУВ — 76.6 мкг/г, а ПАУ — 94 нг/г, то есть, поверхностные донные осадки Карского моря отличаются довольно низкими концентрациями ОС и УВ [Немировская, 2010]. Близкие величины ОС были получены в осадках Карского моря в 1993 г., где средняя концентрация $C_{\text{орг}}$ составила 1.5%, повышаясь до 1.9% в зоне смешения, уменьшаясь в открытых районах Карского моря до 0.7 % [Fernandes, Sicre, 2000].

В 2002 г. содержание АУВ в открытых районах моря изменялось от 6.7 до 7.8 мкг/г сухого осадка, при средней концентрации 7.4 мкг/г [Качество морских вод..., 2005]. Для осадков области прибрежных мелководий характерна наиболее низкая концентрация алканов — 0.15-0.4 мкг/г сухого осадка. Гидродинамика этой области обусловлена распространением прибрежных и смешанных вод Обско-Енисейского течения и Восточно-Новоземельского течения. В область минимальных концентраций попадает и район распространения баренцевоморских вод, входящих через пролив Карские ворота. Северо-западная периферия моря, гидрологический режим которой определяется водообменом с водами Баренцева моря и Арктическим бассейном через глубоководные желоба, характеризуется более высокими концентрациями алканов — от 0.50 до 0.80 мкг/г. Осадки центральной части моря, включающей нефтегазоносные структуры Русановскую, Ленинградскую и Обручевскую выделяются наиболее высоким содержанием алканов — 1.0 – 7.0 мкг/г.

За исключением осадков центральной области в составе алканов доминировали соединения преимущественно биогенного происхождения, входящие в состав липидов планктонных организмов (C₁₅-C₁₉) и восков наземных растений (C₂₃-C₂₉). В осадках центральной части моря преобладают алканы в диапазоне C₂₀-C₂₆, а в зоне распространения речных вод – соединения C₂₀, имеющие, скорее всего, микробиальное происхождение. Локализация повышенных концентраций короткоцепочных алканов C₁₂-C₁₄ в области смешения атлантических вод, поступающих из пролива Святой Анны, может указывать на следы антропогенного загрязнения нефтепродуктами [Ильин, 2005].

Максимальные концентрации АУВ и ПАУ в 2007 г. В донных осадках были установлены в маргинальном фильтре р. Обь на ст. 4995 (рис. 4.3.3.3.11), где наиболее активно происходит осаждение взвеси. Ранее также было отмечено, что в направлении к центральной части моря не происходило явного снижения содержания основных компонентов ОВ в донных осадках. Это обусловлено природой ОВ, сформированной терригенным растительным материалом [Fernandes, Sicre, 2000]. Поэтому, если для поверхностного слоя всех изученных районов Карского моря ($n=30$) между влажностью осадков и C_{орг} существует зависимость, то между концентрациями АУВ, влажностью и C_{орг} связи значительно слабее: $r(\text{Вл.} - C_{\text{орг}})=0.86$; $r(\text{Вл.} - \text{АУВ})=0.37$; $r(C_{\text{орг}} - \text{АУВ})=0.36$. Очевидно, на содержание АУВ влияет не только литологический тип осадка, но и условия осадконакопления.

Концентрации ПАУ в значительной степени определяются количеством идентифицированных индивидуальных полиаренов. Поэтому величины их концентраций в донных осадках варьировали для различных районов Арктики в широком диапазоне (таблица 4.3.3.3.10.). Однако соотношения основных маркеров осталось довольно постоянным. В частности для устья Оби отношение ФЛ/(ФЛ+П) по данным различных авторов [Немировская, 2010; Dahle et al, 2003; Fernandes, Sicre, 1999] не превышало 1, что может свидетельствовать о незначительных поступлениях пирогенных полиаренов. Это подтверждает выводы, сделанные ранее, согласно которым структура и характер распространения ПАУ соответствовал незагрязненным морским акваториям [Ильин, 2005]. В распространении ПАУ обнаружена тенденция роста концентраций в зоне смешения поверхностных распресненных и морских вод. Основным фактором повышенного накопления ПАУ, в том числе ароматических соединений нефтяного генезиса – нафталинов, служит сток Оби и Енисея.

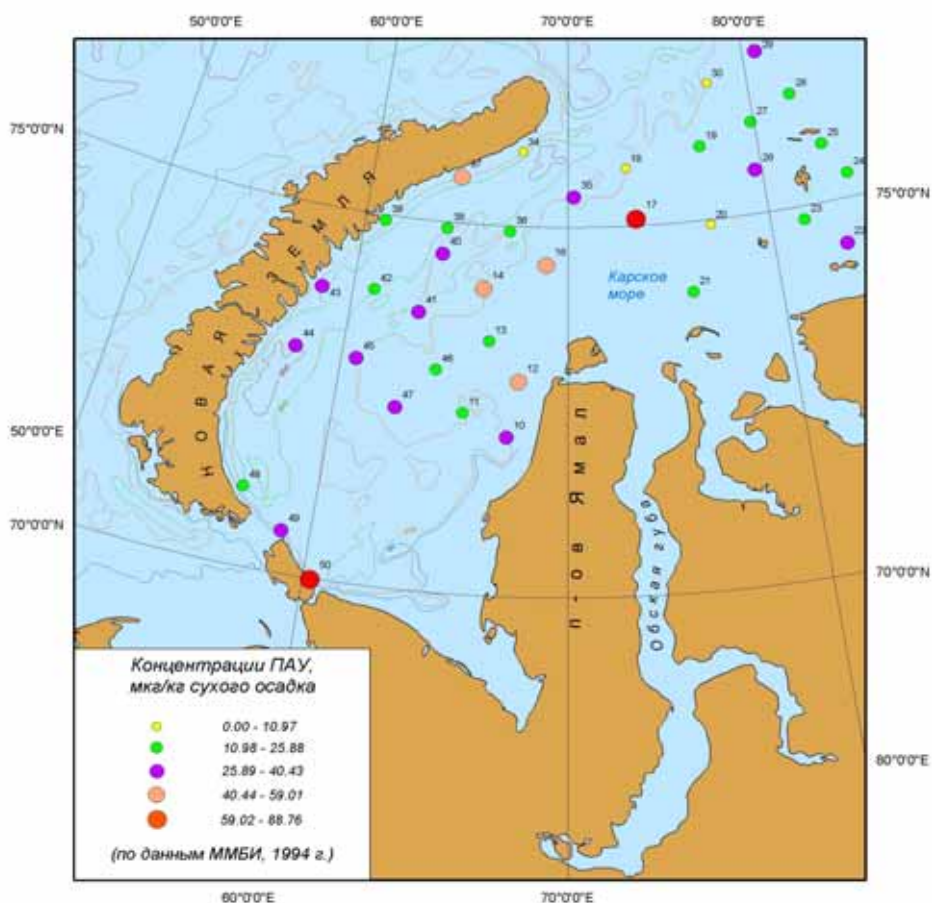


Рис. 4.3.3.3.12. Распределение суммарных концентраций ПАУ в верхнем слое осадков Карского моря [Ильин, 2005].

В основном ПАУ, как и ранее, являются продуктами преобразования детритного материала и твердого стока, так как в их составе доминирует фенантрен (до 78% от суммы ПАУ). Пиролитические источники в сентябре в Арктике незначительны. В конце лета снижается поток антропогенных ПАУ, поступающих через атмосферу из Евразийского района, Восточной Европы и России [Fernandes, Sicre, 1999]. Зимой аэрозоли из низкоширотных районов осаждаются на лед, а затем транспортируются реками в моря.

Таблица 4.3.3.3.10.
Концентрации ПАУ (нг/г) в поверхностном слое донных осадков Арктики

Район	Кол-во идентиф. ПАУ/метод	Год	Концентрация*	Источник
Баренцево море				
Северо-запад	11/ ГХ-М	1992	200	Yunker. et al, 1996
Юго-восток	11/ ГХ-М	1992	230	Yunker. et al, 1996

Побережье Новой Земли	11/ ГХ-М "	1992	97	Yunker. et al, 1996
Северо-восток	27/ ГХ-М	1991-1998	260-218	Dahle et al., 2006
Северо-запад	27/ ГХ-М	1991-1998	462 -536	Dahle et al., 2006
Белое море				
Все море	27/ ГХ-М	1994	13-208	Savinov et al, 2000
Бассейн	8/ВЭЖХ	2001	1 – 44	Nemirovskaya, 2003
Устье р. Северной Двины	8/ВЭЖХ	2003	11 – 140	Немировская, 2005
Устье р. Северной Двины	8/ВЭЖХ	2005	120 – 227	Fernandes, Sicre, 1999
Двинский залив	8/ВЭЖХ	2006	12 – 89	Немировская, 2010
Карское море				
Северо-запад	12/ ГХ-М	1993	46	Fernandes, Sicre, 1999
Дельта р. Обь	12/ ГХ-М	1993	54	Fernandes, Sicre, 1999
Дельта р. Енисей	12/ ГХ-М	1993	84	Fernandes, Sicre, 1999
Шельф моря	27 / ГХ-М	1993	166	Dahle et al, 2003
Дельта р. Обь	27/ ГХ-М	1993	232	Dahle et al, 2003
Дельта р. Енисей	27/ ГХ-М	1994	537	Dahle et al, 2003
Байдаракский залив	27/ ГХ-М	1993	77	Dahle et al, 2003
Северо-западный район	27/ ГХ-М	1993	102	Dahle et al, 2003
Дельта р. Обь	8/ ВЭЖХ	1991, 1995	15 – 47	Петрова, 2001
Дельта р. Енисей	8/ ВЭЖХ	1995	40 – 20	Петрова, 2001
Открытая часть моря	16/ ГХ-М	1994	0-89	Качество морских вод..., 2005
Ямальский разрез	10/ВЭЖХ	2007	37	Немировская, 2010
Северо-запад	10/ВЭЖХ	2007	30	Немировская, 2010
Дельта р. Обь	10/ВЭЖХ	2007	40	Немировская, 2010
море Лаптевых				
Дельта р. Лены	11/ ГХ-М	1993	69	Fernandes, Sicre, 1999
Юго-запад район	11/ ГХ-М	1993	97	Fernandes, Sicre, 1999
Тихий океан (залив Аляска)				
Залив Кука	20/ ГХ-М	1976, 1979	10 – 300	Venkatesan, Kaplan.1982
Центральная часть	20/ ГХ-М	1976, 1979	100 – 200	
Мыс Кодиак	20/ ГХ-М	1976	6 – 100	Venkatesan,

				Kaplan.1982
Берингово море	20/ ГХ-М	1976		Venkatesan, Kaplan.1982
Юго-запад	20/ ГХ-М	1975	3 – 20	Venkatesan, Kaplan.1982
Нортон Саунд	20/ ГХ-М	1976, 1977	1 – 20	Venkatesan, Kaplan.1982
Наваринский шельф	20/ ГХ-М	1980	30 – 40	Venkatesan, Kaplan.1982
шельф Аляски	20/ ГХ-М	1976	200 – 300	Venkatesan, Kaplan.1982
шельф Аляски	16/ ГХ-М	1997	21 - 2185	Naidu et al., 2001
шельф Аляски	16/ ГХ-М	1999	200 - 2700	Boehm et al., 2001
Дельта р. Мак-Кензи	11/ ГХ-М	1986, 1987	980	Yunker. et al, 1996
Шельф р.Мак-Кензи	20/ ГХ-М	1986, 1987	860	Yunker. et al, 1996
Кромка шельфа	20/ ГХ-М	1986, 1987	500	Yunker. et al, 1996
Пелагический район	20/ ГХ-М	1986, 1987	550	Yunker. et al, 1996
Залив Кембридж		1993	4-550	DND, 1994
Канадская Арктика юг о. Баффин	-	1994	15-30	DND, 1995
юг моря		2003	2600-3200	Kavik-AXYS (2004)

Примечание: *при одном значении приведена средняя концентрация

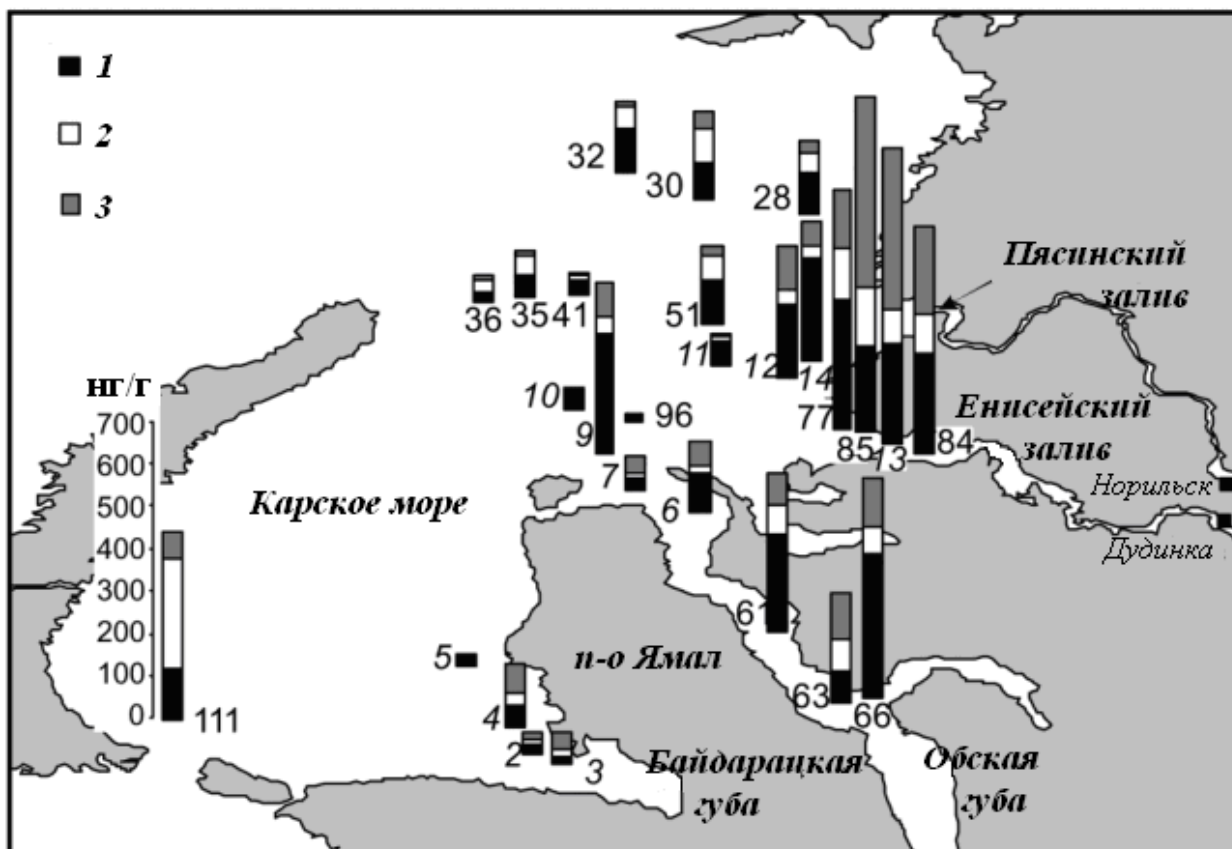


Рис. 4.3.3.3.13. Распределение ПАУ (нг/г) в осадках Карского моря [Dahle et al, 2003]. черный квадрат – сумма нафталина, фенантрена, бензтиофен; 2 - сумма 4-6 кольчатых ПАУ за исключением перилена; нг/г, 3 – перилен..

Разложение антропогенных УВ происходит довольно быстро даже при низких температурах [Израэль, Цыбань, 1989]. В частности, микробное разрушение бенз(а)пирена в поверхностных морских водах составляет ~ 400 т/год, т.е. ~ 8% от общего поступления БП из естественных и антропогенных источников, поэтому в воде, взвеси и донных осадках доминируют природные УВ. Однако в кутовой части Обской губы (ст. 4993) и в физико-химической части маргинального фильтра (ст. 4995) в составе ПАУ имеются признаки, характерные для нефтяных и пирогенных соединений. Следовательно, влияние антропогенных ПАУ проявляется в абиотической области маргинального фильтра, а за его пределами происходит стабилизация состава ПАУ.

В илистых донных отложениях концентрации АУВ, не превышающие 100 мкг/г, а в песчаных — 10 мкг/г, считаются минимальными, при которых биологические эффекты отсутствуют или не проявляются в виде обратимых реакций морских организмов [Галимов и др. 2006]. В 2002 — 2003 г.г. в период проведения буровых работ в Обской губе концентрации АУВ в поверхностном слое осадков повысились до 55—205 мкг/г. Уменьшение их концентраций в 2007 г. (максимальная определенная величина — 42.4 мкг/г) может свидетельствовать, как о разложении нефтяных УВ, так и о погребении донных осадков слоем поступающих новых, относительно чистых. Скорость осадконакопления для акватории Обской губы составляет 0.1—0.13 см/год. Седиментация взвешенных частиц в устье р. Обь возрастает от 200 В (международная единица скорости седиментации — единица Бубнова — мм/1000 лет при солености 1—3 епс и до 1700—26000 В депоцентре при солености 5.5—9‰ [Лисицын, 2008]. Максимальных значений достигал здесь также поток C_{org} — около 27 мгС/м²/сутки. Поэтому более значимым процессом загрязнения донных осадков становится дальний перенос поллютантов с водами протоков, пересекающих районы нефтедобычи, куда они попадают с поверхностными и подземными стоками с буровых и технологических площадок. В результате содержание АУВ в Тазовской губе за счет вод, протекающих по Пууровскому нефтедобывающему району, выше, чем в Обской губе [Галимов и др. 2006].

Баренцево море

В водах моря по данным ММБИ, полученным в период 2001 - 2004 гг., концентрации АУВ изменялись в интервале от 0 до 1.13 мг/л, а их распределение носило мозаичный характер [Химические процессы..., 1997]. Ареалы более высоких концентраций УВ расположены в южной части, в области фронтальной, полярной зоны,

а также в районах интенсивного рыбного промысла и судоходства (рис. 4.3.3.3.10). Считается, что основной источник антропогенных УВ в Баренцевом море - это атлантические воды, поступающие через западные границы моря со стороны промышленно развитых районов Европы, США, районов добычи нефти и активного судоходства. Баренцево море является, так называемой, разгрузочной зоной для различных антропогенных соединений. Однако наблюдения экстремально высоких концентраций были единичными в локальных участках акватории. Среднегодовое содержание АУВ в воде составляло 10 мкг/л.

Мозаичность распределения УВ обусловлена, в большей степени гидрологическими процессами – перераспределением на акватории атлантических вод, а у берега - влиянием вод прибрежного течения, загрязненного промышленными стоками. Максимальные концентрации нефтепродуктов, превышающие ПДК (50 мкг/л) [Перечень..., 1999], отмечены в прибрежных районах и в зонах гидрофронтов.

На вертикальное содержание АУВ сильное влияние оказывает поступление теплых атлантических вод, и как следствие этого образование на глубинах 25-50 м пикноклина, а также океанологические условия шельфа. Поэтому распределение АУВ на кромке материкового склона Арктического бассейна и на мористых станциях различалось [Немировская, 2004]. В районе желоба Франц-Виктории, на кромке материкового склона наблюдалось уменьшение концентраций с глубиной, что соответствует обычному распределению УВ в толще океанских вод. Однако на одной из станций происходило увеличение их концентраций в придонном горизонте (глубина > 1000 м), где их содержание в 1.5 превосходит поверхностное. Эта аномалия в распределении АУВ, скорее всего, связана с флюидными потоками из донных осадков - явлением, наблюдаемым над вулканом Хаакон Мосби на материковом склоне западной части Баренцева моря [Богданов и др., 1999], так как в придонном слое отмечено повышенное содержание этана, углеводов и липидов [Агатова и др., 2001]. Содержание ПАУ в глубоководном Центральном желобе в придонном горизонте достигало 260 – 330 нг/л [Иванов, 2002]

Увеличение концентраций АУВ в отдельных районах северной части моря происходило в слое пикноклина, который действует как барьер для осаждения липосодержащего органического материала от поверхности ко дну, так называемое, «жидкое дно» [Лисицын, 2001б]. Поэтому, чем больше перепад плотности, тем выше степень аккумуляции АУВ и ПАУ в слое пикноклина. Рост концентраций УВ (особенно УВ_в) происходит не только за счет механического аккумуляции взвеси в этом слое, но и за счет интенсивного развития микропланктона [Агатова и др., 2001].

Содержание АУВ на отдельных станциях в этом слое (65.4 и 76.4 мкг/л) превышало даже величину ПДК для нефтяных УВ – 50 мкг/л, а средняя по разрезу - 47.6 мкг/л сопоставима с этой величиной. Причем уровень АУВ здесь оказался в 3-5 раз выше, чем на поверхности, а степень концентрирования соответствовала наблюдаемой в поверхностном микрослое.

В слое пикноклина также происходит концентрирование ПАУ_р, где их содержание достигало 90 нг/л, что в 2-3 раза выше, чем на поверхности. В придонных горизонтах ПАУ_р обнаружены в следовых количествах. Основу ПАУ_р составлял фенантрен (до 90% от ΣПАУ), бенз(а)пирен идентифицирован лишь в отдельных случаях [Немировская, 2004].

Содержание н-алканов изменялось в диапазоне 1.1 - 90.0 мкг/л, но в большинстве проб в более узком диапазоне — 1.1- 20.0 мкг/л [Ильин и др. 2004]. Лишь в локальных участках их концентрации достигали 20-50 мкг/л [Плотицына и др., 2002]. В общей сумме н-алканов доминировали соединения растительного и бактериального происхождения (C₂₀-C₂₅) составляющие до 30-33%. Короткоцепочные алканы C₁₂-C₂₂ преобладали в районе Мурманского мелководья, где в прибрежной зоне их максимум приурочен к C₁₀-C₁₂ и C₁₄-C₁₇. Для прибрежной зоны в целом и для вод Мотовского залива характерно высокие значения отношений изопреноидов (пристан/фитан) и низкие значения индекса нечетности (СРІ), что характерно для УВ нефтяного происхождения (табл. 4.3.3.3.11) [Химические процессы, Ильин и др. 2004].

Таблица 4.3.3.3.11

Концентрация АУВ и их состав в поверхностном слое вод в акватории трассы трубопровода (данные ММБИ, 2001-2004 гг.)

Параметры	Район локализации		
	Центральный желоб	Мурманское мелководье, Рыбачья банка	Прибрежная зона
ΣАУВ, мкг/л	0 – 110	0. –120	20 – 110
Σ алканов, мкг/л	1.1 – 9.0	1.2 – 90.0	2.2 – 50.0
Пристан/фитан	0.8 – 13.2	1.4 –13.2	9.0 – 14.0
СРІ	0.3 – 3.9	0.6 – 1.1	0.8 – 0.2
Доминирующие алканы	C ₁₄ -C ₁₅ ; C ₂₂ -C ₂₅	C ₁₀ -C ₁₂ ; C ₁₄ ; C ₁₅	C ₁₀ -C ₁₂ ; C ₁₄ -C ₁₇ .

Суммарная концентрация ПАУ в воде южной части моря изменялись в интервале от 12 до 79 нг/л [Ильин и др. 2004]. Из 14 анализируемых соединений надежно определены лишь пирен, фенантрен, флуорен, флуорантен. Другие ПАУ находились в следовых количествах или в концентрациях ниже порога чувствительности метода, в том числе бенз(а)пирен (табл. 4.3.3.3.12). Исходя из этих данных, можно предположить,

что в распределении ПАУ на акватории открытых частей моря основная роль принадлежит атмосферным выпадениям.

Таблица 4.3.3.12

Содержание индивидуальных ПАУ в воде открытой части моря, нг/л. 2001-2003 гг.
(материалов ММБИ)

<i>Ингредиент</i>	Нафталин	Фенантрен	Флуорантен	Пирен	Хризен + бенз(а)антрацен	Перилен +бенз(b+k)-флуорантен	Бенз(a)пирен	Дибенз-(ac+ah)-антрацен	Индено(1,2,3-cd)пирен +бенз(ghi)-перилен
диапазон концентраций	0.0	0.0-9.0	0.0-9.1	00-30	1.1-3.7	11.5-15.1	0.0	0.0	0.0

Суммарная концентрация ПАУ существенно увеличивалась в прибрежных районах, по данным 2001 г. до 79 нг/л [Плотицына и др., 2002]. В воде Печорского моря содержание ПАУ изменялось в интервале 15-67 нг/л [Качество морских вод..., 2005]. По направлению к берегу содержание ПАУ в придонном слое увеличивалось до 420 – 500 нг/л [Иванов, 2002].

В донных осадках открытых районов моря концентрации АУВ низкие и изменялись в интервале от следовых величин до 80 мкг/г сухого осадка [Химические процессы..., 1997; Ильин и др., 2004]. Их распределение мозаично, наиболее высокие концентрации отмечены в осадках Центрального желоба и прибрежной зоны (табл. 4.3.3.3.13). Такое распределение АУВ в осадках определяется гидродинамическими, литологическими факторами. Антропогенные поступления имеют подчиненное значение.

В осадках прибрежной зоны Мурмана, особенно вблизи Кольского и Мотовского заливов, концентрация УВ повышены. В разные годы на акватории от губы Териберка до Мотовского залива включительно отмечались районы накопления АУВ от 120 до 700 мкг/г сухого осадка. Максимальные уровни концентрирования АУВ характерны для устьевых участков Кольского и Мотовского заливов – 500-700 мкг/л. В кутовой области Мотовского залива осадки содержали до 600×10^3 мкг/г АУВ [Доклад о состоянии..., 2003]. За пределами хозяйственно используемых участков побережья содержание АУВ в осадках снижалось.

В осадках губ концентрация АУВ увеличена по сравнению с осадками открытых районов, но меньше, чем в прибрежных районах интенсивного хозяйственного использования Мотовского и Кольского заливов. Довольно высокие концентрации АУВ отмечены в осадках губ: Териберской, Ура, Печенга (90-120 мкг/г сухого осадка) [Химические процессы..., 1997; Ильин и др., 2004].

Структурный состав алканов в донных осадках шире, чем в водной среде. Их концентрация и характерные маркеры представлены в табл. 4.3.3.3.13. В составе АУВ преобладали алканы $n-C_{12} - C_{17}$ и $n-C_{18}-C_{24}$. Короткоцепочные соединения $C_{10}-C_{14}$ были обнаружены практически на всей акватории моря. Приуроченность алкана $n-C_{10}$, в основном к отложениям северной периферии Центрального желоба, предположительно может быть вызвано поступлением легких АУВ из осадочной толщи. Приуроченность группы короткоцепочных алканов $C_{12}-C_{22}$ к локальным участкам дна определило низкие величины индекса СРІ, что может указывать на нефтяное происхождение АУВ. Наиболее неравномерно распределение этого показателя происходит в области склонов Мурманского мелководья. В осадках этой области доминируют две группы алканов $n-C_{12}-C_{17}$ и $n-C_{18}-C_{24}$ (соответственно 30% и 45% от общего количества). В период интенсивного развития микроводорослей отмечается увеличение концентрации биогенных алканов $n-C_{20}-C_{21}$ и $n-C_{25}-C_{26}$.

Суммарное содержание АУВ в прибрежье значительно выше, по сравнению с открытыми районами моря (табл. 4.3.3.3.13). В составе алканов осадков прибрежной зоны доля легких соединений $C_{12}-C_{17}$ повышена (25 %), по сравнению с осадками открытых частей моря. Здесь возрастает также доля длинноцепочечных соединений $C_{25}-C_{28}$ (до 11 %), связанных с наземными биоценозами и липидами морских водорослей-макрофитов. Низкие величины индекса нечетности ($СРІ < 1$) указывают на нефтяной генезис АУВ. В осадках губ максимум концентраций приурочен к биогенным соединениям $n-C_{22}$, C_{24} , и более высокие величины индекса нечетности ($СРІ > 1$) может свидетельствовать в пользу биогенного происхождения АУВ.

Таблица 4.3.3.3.13

Интервал концентраций АУВ, алканов и ПАУ (в пересчете на сухой осадок) в донных отложениях южной части Баренцева моря [Химические процессы..., 1997; Ильин и др., 2004].

Параметры	Район			
	Центральный желоб	Мурманское мелководье Рыбачья банка	Прибрежная зона	Губы
Σ НП, мкг/г	0.0 – 80.0	0.0 – 60.0	10 – 700	8-120
$\Sigma n-C_{10}-C_{34}$, мкг/г	1.7 – 2.0	1.6 – 2.3	1.6 – 20.9	2.0-8.0
СРІ	0.69 – 0.97	0.41 – 1.11	0.53 – 0.93	1.2
$\frac{n-C_{12}-C_{22}}{n-C_{23}-C_{34}}$	1.24 – 2.16	0.14 – 6.73	1.16 – 3.61	2.5
Σ ПАУ, нг/г	20 – 399	20 – 188	38 – 197	25 – 2060

Композиционный состав ПАУ в донных отложениях имел качественные различия в сравнении с водной средой. Суммарное содержание ПАУ (20-400 нг/г сухого осадка) распределено в осадках мозаично, но максимальная концентрация определена в осадках Центрального желоба в зоне гидрофронта теплых течений (табл. 4.3.3.3.13). На всей акватории в составе ПАУ преобладают пирогенные структуры – пирен, бенз- и дибенз-антрацены, флуорантен. Концентрация бенз(а)пирена варьирует от следовых значений до 14 нг/г. Максимальный уровень накопления также свойственен отложениям фронтальной зоны. Незначительную долю в композиционном составе на всех участках дна составляет группа типично нефтяных ПАУ, представленных нафталином, антраценом и инденом [Научно-методические..., 1997; Ильин и др., 2004].

Для донных отложений открытых районов моря характерно также распространение природных ПАУ – хризена и фенантрена – метаморфизированных циклических биогенных углеводородов наземного и морского генезиса [Ровинский и др. 1988]. Некоторые ПАУ – флуорен, бенз(g,h,i)перилен, дибенз(a,h)антрацен, антрацен, аценафтен, бенз(a)антрацен имеют ограниченное распространение в осадках и обнаружены лишь на некоторых локальных участках.

В осадках побережья и особенно хозяйственно освоенных зон преобладающими соединения являются нафталин, антрацен, флуорантен и фенантрен. В восточных районах прибрежной зоны концентрация ПАУ варьирует от 5 до 76 нг/г сухого осадка. Основными аренами являются нафталин и флуорантен – соединения преимущественно нефтяного и антропогенного генезиса. Концентрация бенз(а)пирена очень мала – от 0.0 до 5.2 нг/г сухого осадка.

Вблизи устья Кольского залива состав ПАУ расширяется, доминирующими становятся фенантрен, нафталин и флуорантен. Концентрация бенз(а)пирена удерживается на уровне 0.6-2.6 нг/г сухого осадка. В осадках Мотовского залива суммарная концентрация ПАУ колеблется от 7 до 147 нг/г сухого осадка. Концентрация бенз(а)пирена в осадках остается в пределах 1.7-2.8 нг/г сухого осадка [Научно-методические..., 1997]. В западном секторе прибрежной зоны, в Варангер-фиорде, осадки характеризуются относительно низкими концентрациями ПАУ – от 0.0 до 34 нг/г сухого осадка [Environmental..., 2003; архивные данные ММБИ 2001-2005 гг.]. Основным ароматическим соединением в осадках российского побережья оказались соединения нефтяного генезиса – нафталин, и флуорантен, указывающие на долговременное антропогенное воздействие на прибрежную зону. Бенз(а)пирен также присутствовал в осадках западного сектора побережья (0.0–1.0 нг/г сухого осадка) распределяясь, как и другие канцерогенные ПАУ, мозаично [Ильин и др., 2004]. В

осадках Печорского моря обнаруживаются нафталин (3.4-33.2 нг/г сухого осадка), 2-метилнафталин (2-7.2 нг/г сухого осадка), флуорен (1.4-9.2 нг/г сухого осадка), фенантрен (0.6-1.1 нг/г), бенз(а)антрацен (0.1-0.3 нг/г сухого осадка), бенз(б) флуорантен (0.2-0.4 нг/г сухого осадка) [Качество морских вод..., 2005]. На участках нефтегазовых месторождений суммарная концентрация ПАУ возрастает до 75-80 нг/г сухого осадка [Научно-методические..., 1997].

В осадках губы Печенга установлены наиболее высокие концентрации ПАУ: от 430 до 2060 нг/г. Напротив, в осадках губы Малая Волоковая, не испытывающей антропогенного воздействия, содержание ПАУ снижалось до 124 нг/г [Environmental..., 2003]. В их составе идентифицированы 18 полиаренов. Преобладают, как и везде в прибрежье, нафталины и флуорантен. В отличие от других районов в губе Печенга значительна доля природных ПАУ фенантрена, хризена и перилена – около 17 %. В этом районе увеличилась концентрация БП, которая колебалась в интервале от 13 до 59 нг/г. В губе Малая Волоковая доля типично нефтяных соединений - нафталинов снижена до 3-4 %. На фоне общего уменьшения концентраций ПАУ содержание БП в осадках этой губы не превышало 1 нг/г сухого осадка [Матишов и др., 2000].

В 1996-1997 г.г. было проведено изучение ПАУ в осадках прибрежных районов Норвегии и в Кольском заливе [Jorgensen et al., 2000; Dahle et al., 2006]. Пробы были собраны в потенциально загрязненных районах (рис. 4.3.3.3.14). Минимальная концентрация суммы ПАУ была установлена в акватории п. Тромсе – 5.4 мг/кг, а максимальная у п. Харштад – 15.4 мг/кг (табл. 4.3.3.3.14). В Кольском заливе содержание ПАУ было сравнительно невысоким – 8.7 мг/кг; однако в этом районе пробы были собраны в 2-25 км от п. Мурманск. Пирогенные ПАУ доминировали в осадках на севере Норвегии. Доля пирена, флуорантена и бензфлуорантена в среднем составляла 26%. Однако индекс загрязненности ($FFPI = [Ns + Ps - 1/2(P + C_1P) + Ds] / \sum \text{ПАУ}] \times 100\%$, где Ns – сумма нафталина и его алкилированных гомологов, Ps – сумма фенантрена и его алкилированных гомологов, P - фенантрен, C_1P - метилфенантрен, Ds - дибензтиофен, $\sum \text{ПАУ}$ – сумма 2-6 кольчатых ПАУ) был значительно ниже, чем в Кольском заливе (табл. табл. 4.3.3.3.14), где преобладали метилированные гомологи. Обогащение состава ПАУ менее стабильными гомологами характерно для осадков норвежского района.

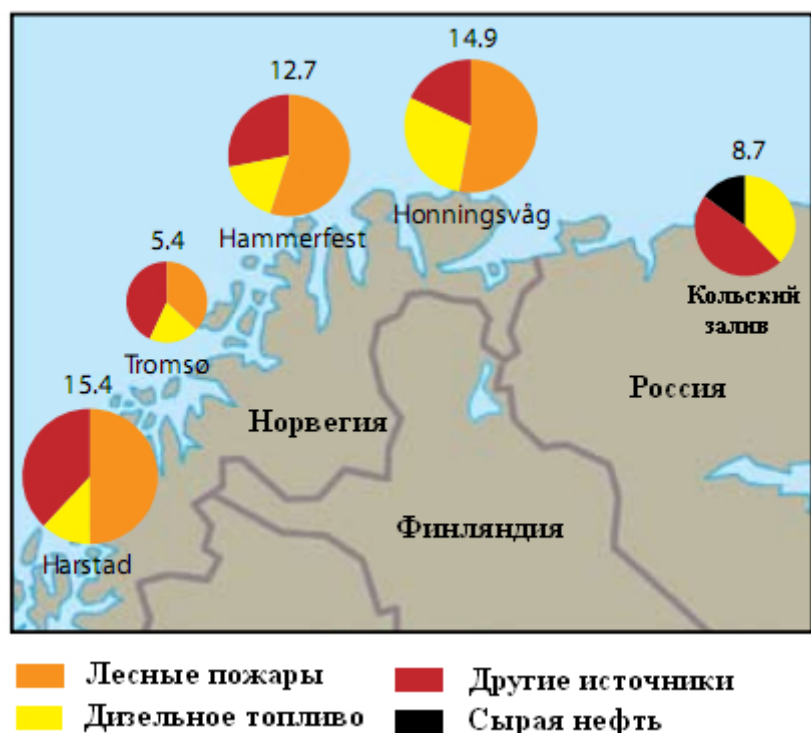


Рис. 4.3.3.3.14. Вклады различных источников к суммарным концентрациям ПАУ (мг/кг сухого веса) в донных отложениях припортовых районов Баренцева моря (Dahle et al, 2006).

Соотношение между петрогенными и пирогенными источниками свидетельствует о том, что в этих районах не происходят природные высачивания нефти. Обогащение состава полиаренов осадков прибрежных районов Норвегии менее стабильными соединениями указывает на сходство в источниках ПАУ, среди которых преобладают продукты лесных пожаров (табл. 3.3.3.14). В осадках из Кольского залива доминирующими оказались полиарены сырой нефти и дизельного топлива, характерные для судоходных районов.

Таблица 4.3.3.3.14
Содержание и состав ПАУ в донных осадках припортовых районов Норвегии и в Кольском заливе [АМАР, 2007]

Параметры ПАУ	Харстед	Тромсе	Хаммерфест	Хоннисваг	Кольский залив
Количество проб	13	18	9	7	3
Концентрация ПАУ, мг/кг сухого веса					
ΣПАУ	15.4	5.4	12.7	14.9	8.7
Σпирог. ПАУ	9.9	3.1	7.6	7.5	2.8
NPD	4.8	1.9	4.4	6.6	5.5
FFPI, %	25	30	28	38	51
ΣТВQ	1.41	0.48	1.01	0.84	0.20
Соотношение изомеров					
ФЛ/202	0.55	0.52	0.55	0.55	0.52
ИНД/276	0.53	0.51	0.49	0.52	-

Σ ПАУ - сумма нафталина, фенантрена, дибензтиофена и их алкилированных гомологов, аценафтена, аценафтилена, флуорена, флуорантена, пирена, бенз(а)пирена, хризена бенз(б-к)флуорантена, бенз(е)пирена, перилена, бенз(ghi)перилена, индено(1,2,3—cd)пирена, дибенз(ah)антрацена; Spiroг. ПАУ –полиаренов 4-,5-кольчатых за исключением перилена; NPD – сумма нафталина, фенантрена, дибензтиофена и их алкилированных гомологов; Σ ТВQ – сумма токсичных полиаренов в эквиваленте бенз(а)пирена; ФЛ/202 – флуорантен/флуорантен+пирен; ИНД/276 - индено(1,2,3—cd)пирен/индено(1,2,3—cd)пирен+бенз(ghi)перилен.

Результаты определения концентраций ПАУ в открытых районах Баренцева моря в 2001-2005 г.г. приведены на рис. 4.3.3.3.15 [Savinov et al, 2006; Boitsov et al, 2007]. Эти данные оказались близки к результатам анализа ПАУ в 1990 г. [Dahle et al, 2008a]. На основании концентраций и состава ПАУ было выделено 5 географических районов: северо-западная часть, которая разделяется на 2 области – прибрежный район Свальбарда и желоб о. Медвежий, юго-западная, юго-восточная и северо-восточные части моря [Dahle et al, 2008].

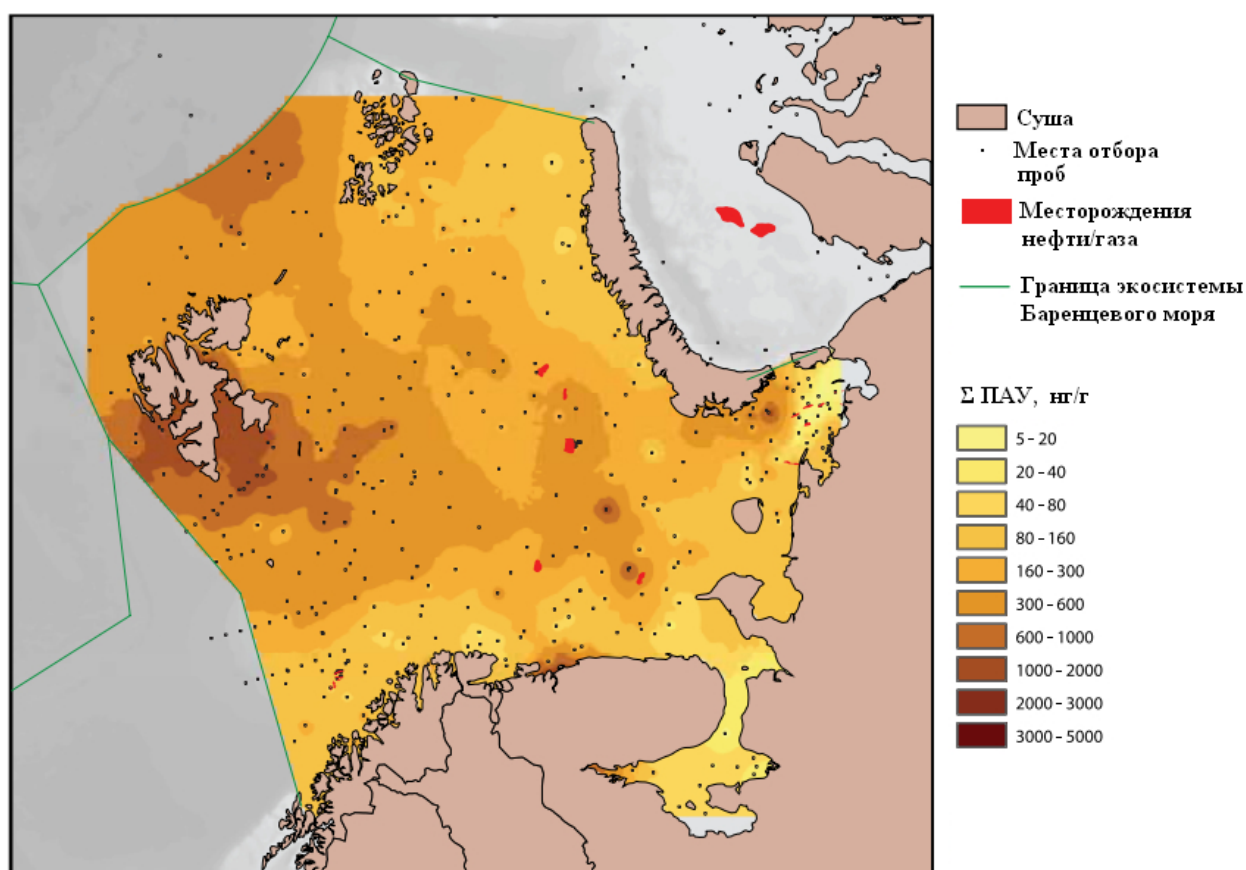


Рис. 4.3.3.3.15. Распределение концентраций ПАУ в поверхностном слое донных в 2001-2005 г.г.(АМАР, 2007).

В осадках прибрежного района Свальбарда в составе ПАУ доминировали алкилированные гомологи нафталина и фенантрена. Сравнительные исследования отложений этой области предполагают в качестве источника полиаренов эрозию

углистых отложений западной части о. Шпицберген [Dahle et al, 2006]. Высокие концентрации пирогенных ПАУ обусловлены их естественным образованием в низкотемпературных процессах. Статистически значимые различия в концентрациях и в составе ПАУ в осадках, отобранных в 1991–1998 и 2001–2005 г.г. отсутствуют.

В глубоководной части района о. Медвежий (400–500 м), находящийся под влиянием вод Атлантического течения содержание ПАУ в 2001–2003 г.г. составило 900–2200 нг/г. Столь высокие концентрации ПАУ и их состав (преобладание 3-х кольчатых гомологов) указывают на генетическую связь с угленосными отложениями Свальбарда. Однако, отложения желоба о. Медвежий содержат более высокие концентрации пирогенных полиаренов.

В юго-западной части Баренцева моря, концентрации ПАУ изменялись в интервале 27–467 нг/г. В их составе преобладали пирогенные соединения: бензфлуорантен, индо(1,2,3—cd)пирен и бенз(ghi)перилен, что указывает на высокотемпературные процессы образования полиаренов. По сравнению с 1991–1998 г.г. в осадках, отобранных в 2001–2005 г.г. увеличилось количество 2-, 3-кольчатых ПАУ, имеющих нефтяной генезис. Последнее может быть обусловлено поступлением загрязнений из Атлантики и ростом транспортировки нефти в этих водах.

В юго-восточной части Баренцева моря в 2003 г. концентрации ПАУ изменялись в диапазоне 137–861 нг/г. Количество пирогенных соединений здесь было выше, чем в осадках других районов моря, и их количество возросло в 2003 г. по сравнению с 1991–1998 г.г. (рис. 4.3.3.3.16)

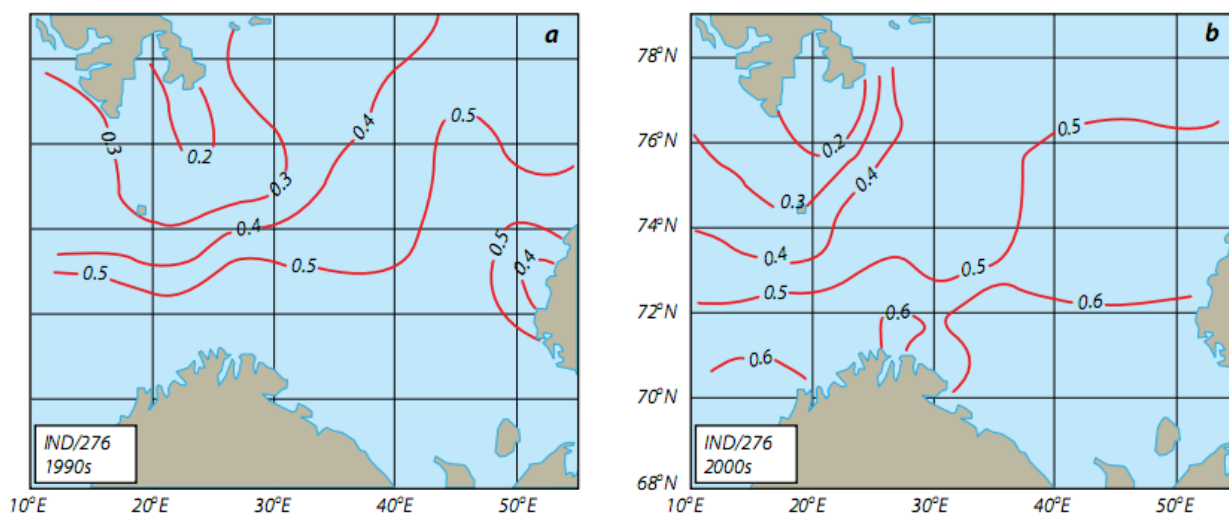


Рис. 4.3.3.3.16. Распределения маркера ИНД/276 в поверхностном слое донных осадков в 1990 г. (а) и в 2000 г.(б) [АМАР, 2007].

В Северо-восточную часть Баренцева моря поступают, как атлантические, так и арктические воды. В 2003 суммарные концентрации ПАУ в осадках изменялись в

диапазоне 406-1136 нг/г, в их составе доминировал перилен и бензфлуорантены. Высокие концентрации перилена могут указывать на специфичность исходного ОБ, слабо преобразованного в восстановленных условиях. Исследование распределения ПАУ в осадочной толще установило незначительные изменения в их составе за последние 40 лет [Dahle и др., 2008a].

Норвежское море

Каждые 3 года нефтяные компании проводят мониторинговые исследования донных осадков в Норвежском море в районе нефтегазовых месторождений Haltenbanken [АМОР, 2007]. В осадках этого района преобладали илы и глины, а на некоторых станциях – хорошо сортированные пески с довольно высокой концентрацией ОБ – 2.4-8.5%. В 250 м от платформ содержание АУВ в осадках было низким и изменялось в интервале 4-20 мкг/г, а содержание 2- 6-ти кольчатых ПАУ - в интервале 4-7 мкг/г. Вблизи платформ интервал концентраций УВ был значительно шире. В частности вблизи месторождения Åsgård они изменялись (мкг/г) в интервале 3–1690; Norne 4–2870; Njord - 4–5250; в тоже время вблизи месторождений Heidrun, Sør, Rogn, Skarv, Tyrihans, Urd - в более узком интервале: 4-65 мкг/г. Вблизи остальных платформ их содержание соответствовало фоновому уровню и не превышали 10 мкг/г. При площади района Haltenbanken в 79 км², площадь где оказались пораженные бентичные организмы в 2006 г., оценивалась в 14 км².

Белое море

Исследование загрязненности Белого моря нефтяными УВ были проведены в рамках программы «Система Белого моря», проводимой под руководством А.П. Лисицына [Лисицын, 2003] в центральной части, Горле, Двинском, Онежском и Кандалакшском заливах (2001-2007 г.г.). В качестве примера на рис. 4.3.3.3.17 приведена схема отбора проб и комплекс работ в Белом море в августе 2006 г.

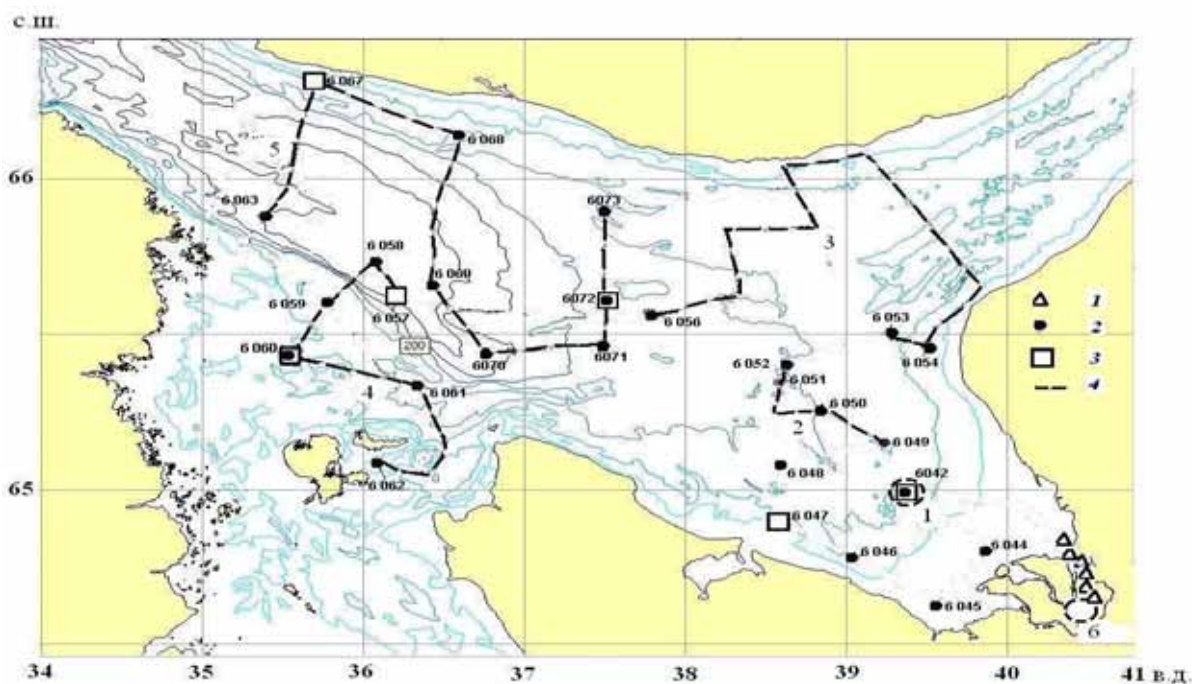


Рис. 4.3.3.3.17. Схема отбора проб в августе 2006 г. 1 — вода и взвесь в устье р. Северной Двины; 2 — ДО; 3 — сестон; 4 — сепарационная взвесь ($n=1 — 6$ — номера проб) [Немировская, 2009].

В водах Белого моря содержание растворенных АУВ изменялось от 5 до 30 мкг/л, в среднем 18 мкг/л (квадратичное отклонение - $\sigma = 6$) и соответствовало их уровню в шельфовых районах Мирового океана. С удалением от прибрежных акваторий в открытую часть моря происходило уменьшение концентраций АУВ. Наиболее высокое содержание установлено в Двинском и Кандалакшском заливах. В этих районах повышена доля АУВ в составе липидов, а в спектре алканов в отдельных пробах фиксируются трансформированные нефтяные УВ. Эти данные соответствуют полученным ранее [Ежегодник качества морских вод..., 1997; Качество морских вод..., 2005]. В частности в Кандалакшском заливе среднегодовая концентрация АУВ не превышала 40 мкг/л, а в Мезенском заливе - 10 мкг/л. Более высокие концентрации отмечались в локальных участках – в районе Моржовецкой Салмы (до 60 мг/л). В Воронке содержание АУВ изменялось от 30 до 80 мкг/л.

В толще воды с глубиной содержание АУВ уменьшалось. Однако это отнюдь не означало монотонного их распределения. В отдельных случаях происходило увеличение концентраций АУВ в области галоклина. В глубоководных районах (Бассейн, Горло) содержание АУВ у дна оказалось выше, чем на поверхности, что особенно характерно для станций с тонкодисперсными осадками. Наиболее резко рост концентраций наблюдался в пробах воды, отобранных из трубки Неймисто: до 906 мкг/л. Увеличение

органических соединений в придонном горизонте можно рассматривать как результат эрозии дна и ресуспензирования. При этом на их содержание оказывает влияние дисперсность осадков. Видимо, вторичная миграция органических соединений является достаточно распространенным процессом, так как в тех случаях, где батометр касался дна, в пробах наблюдалось увеличение содержания АУВ [Немировская, 2004].

Наибольшая изменчивость концентраций, так же как в Карском море, наблюдалась на разрезе Северная Двина – Белое море (маргинальный фильтр Северной Двины [Лисицын, 2003]). Здесь с увеличением солености происходило изменение не только концентраций и состава УВ, но и соотношений между растворенными и взвешенными формами. Во время отлива в распределении АУВ, четко фиксировались три области маргинального фильтра (рис. 4.3.3.3.18): гравитационная, физико-химическая, биологическая [Лисицын, 2003]. В первой — гравитационной зоне ($S=0.01-0.10\%$) уменьшалось содержание как растворенных, так и взвешенных УВ. Во второй — физико-химической зоне ($S=0.1-5.0\%$), при флокуляции и коагуляции растворенные УВ переходили во взвешенную форму, содержание которой резко возрастало. В третьей — внешней биологической зоне ($S=5-17\%$) наблюдалось увеличение концентраций биогенных УВ. В составе АУВ нефтяные алканы были обнаружены только в речных водах р. Северная Двина (гравитационная область маргинального фильтра). При этом величины СРІ (отношение нечетных к четным n-алканам в высокомолекулярной области) изменялись в интервале 0.97 — 1.02; отношение пристан/фитан <1 , доминировали легкие гомологи. Максимум неразрешенного в газовой хроматографии нефтено-ароматического «горба» был приурочен к высокомолекулярной области. Все эти признаки характерны для трансформированных нефтяных УВ. Однако уже в кутовой части Двинского залива (район о. Мудьюгский; физико-химическая область маргинального фильтра) в составе алканов превалировали высокомолекулярные УВ, что указывало на их природный биогенный генезис.

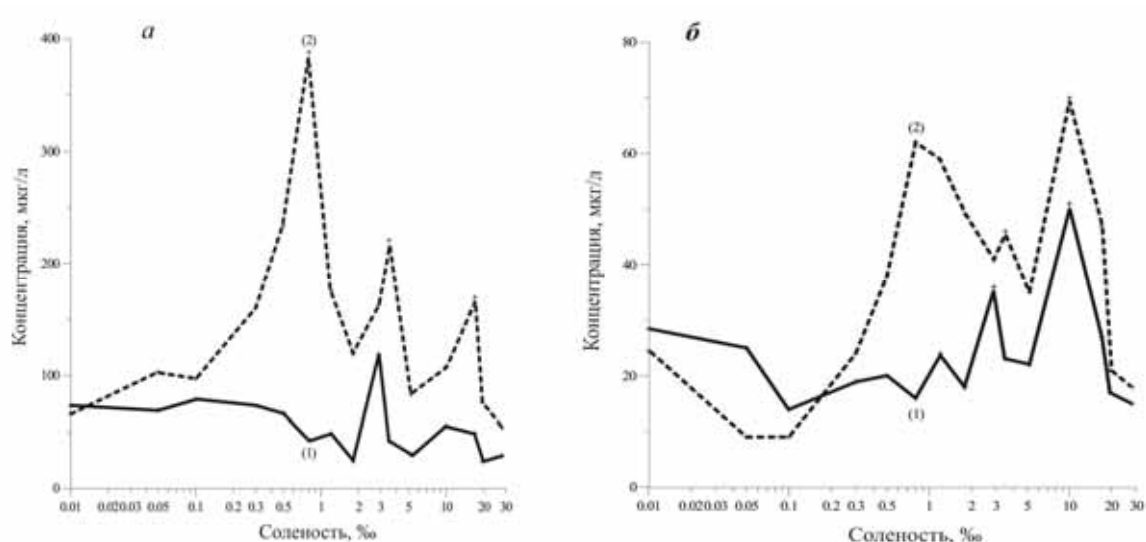


Рис. 4.3.3.18. Распределение липидов (а) и АУВ в поверхностных водах на разрезе Северная Двина – Двинский залив во время прилива (август, 2001 г.) [Немировская, 2004]

Содержание ПАУ во взвеси при прохождении маргинального фильтра Северной Двины также уменьшалось с увеличением солености. 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 значениях >1 маркирует неветренные нефтепродукты, минимально в водах Двинского залива – 0.70, а максимально - в сорбционной части маргинального фильтра – 3.06; в гравитационной части фильтра это отношение составило 2.87.

Во время прилива увеличивалась разница в концентрациях АУВ между речными и морскими водами (их «потери» на границе река-море достигли 63%) и их содержание контролируется изменением взвеси (рис. 4.3.3.19.): $r(\text{взвесь-АУВ})=0.78$.

Сравнение данных, полученных в устье Северной Двины в воде и фильтрационной взвеси в разные годы, показало, что самые низкие концентрации АУВ установлены в августе 2001 г.: — 29.2 мкг/л. Скорее всего, увеличение грузооборота нефтеналивного флота в последние годы (с 94600 т в 1998 г. до 3136111 т в 2006 г.) привело к росту концентраций АУВ в поверхностных водах. При этом «потери» в концентрациях АУВ между речными и морскими водами составили для растворенной формы 22-33%, а для взвешенной – 14-67% (табл. 4.3.3.7). За пределами геохимического барьера река — море их концентрации уменьшались до фоновых значений (10-20 мкг/л).

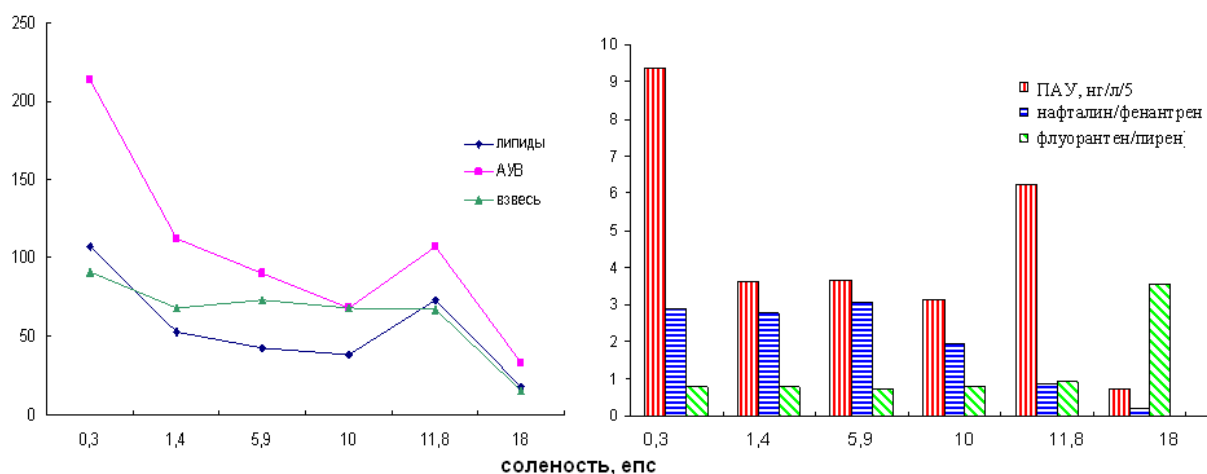


Рис.4.3.3.19. Распределение липидов АУВ, ПАУ (маркеров в их составе) и взвеси в поверхностных водах в зависимости от солености различных веществ на геохимическом барьере р. Северная Двина — Двинский залив во время прилива (август, 2007 г.).

Во время паводка поступление УВ в Северную Двину происходило в основном с взвесью и значительно превышало их поток во время летней межени, когда ОС поступали преимущественно в растворенной форме (рис.4.3.3.18). В мае 2006 г. содержание АУВ_в (во взвеси) изменялось в интервале 192—565 мкг/л, АУВ_р — 12.3—153 мкг/л. В этот период в речную воду переходят накопленные в снеге и льдах большое количество ОС природного и антропогенного происхождения. В тоже время распределение АУВ_в не зависело от количества взвешенного материала, что, скорее всего, вызвано локальным поступлением нефтяных УВ. Несмотря на большое значение гравитационной зоны маргинального фильтра, не менее значимой во время паводка оказалась коагуляционная, физико-химическая часть. В этой области при смешении речных и морских вод вместе с высокомолекулярными АУВ происходит выпадение наиболее канцерогенных пирогенных полиаренов, в частности БП.

В сестоне, собранном сетью Джеди (диаметр входного отверстия 47 см, диаметр ячеек газа фильтрующего конуса 100 мкм) и в сепарационных взвесьях, собранных с помощью сепаратора, концентрации органических соединений значительно различались не только между собой, но даже в одном районе (табл. 4.3.3.3.14 и 4.3.3.3.15). В частности, на станциях 4912 и 4913 в области Горла содержание С_{орг}, липидов и АУВ изменялось соответственно в 1.4, 3.5 и 3 раза (табл. 4.3.3.3.14). В тоже время концентрации АУВ в Двинском заливе (ст. 4920), в Бассейне (ст.4929) и в Кандалакшском заливе (ст. 4935) близки: 30.7-39.2 мг/г, что, по-видимому, определяется видовым составом, а также продукцией фитопланктона [Немировская, 2009].

Состав АУВ в крупных взвесьях (сепарационной и сестоне) различался и кардинально отличался от воды и фильтрационной взвеси. Алканы фильтрационной взвеси близки к растворенным алканам. В сепарационной взвеси алканы имели бимодальное распределение гомологов. Максимумом в низкомолекулярной области приурочен к $n\text{-C}_{18}$ – доминирующий гомолог зоопланктона. В высокомолекулярной области преобладали нечетные алканы (значения СРІ увеличивалось до 4.1), что характерно для терригенного ОВ и типично для прибрежных макрофитов и травянистых растений, то есть состав АУВ сепарационной взвеси имел смешанный автохтонно-аллохтонный характер. Напротив, в сестоне терригенные гомологи имели подчиненное значение, величина СРІ не превышала 1.1. В их составе преобладали биогенные автохтонные соединения, с максимумом при $n\text{-C}_{18}$, так как сестон — основной источник биогенной взвеси.

Состав ПАУ сепарационной взвеси и сестона также имел существенные различия. В сепарационных взвесьях доминировали флуорантен и фенантрен, а в сестоне — нафталин и фенантрен. Доля фенантрена - стабильного полиарена геохимического фона повышена во всех взвесьях. В сепарационных взвесьях понижена доля нафталина, так как этот летучий арен легко разлагается в природных процессах. Максимальное содержание нафталина установлено в пробе сестона, отобранной в Бассейне (ст. 6072), где влияние антропогенных источников сведено к минимуму. Было показано, что нафталин активно аккумулируется копеподами и коэффициент обогащения, по сравнению с водой, для этого арена может достигать 2200 в незагрязненных районах (при содержании в воде 4.6 нг/л) [Carls et al, 2006]. Сепарационная взвесь припортового района Архангельска (проба 6, табл. 4.3.3.3.15) загрязнена пиролизическими полиаренами, о чем свидетельствует более высокое значение отношения $(\text{П}+\text{БП})/(\text{Ф}+\text{ХР})$, чем в остальных пробах. Минорный компонент в составе ПАУ всех взвесей - наиболее канцерогенный из идентифицированных полиаренов БП. Возможно, это обусловлено тем, что в продуктах горения его содержание ниже по сравнению с пиреном. Модельные эксперименты показали, что деструкция БП происходит, главным образом, в поверхностном слое вод (53% от исходного количества в час) и в значительно меньшей степени на глубине 30 см (5.6% в час) [Израэль, Цыбань, 1989]. Микробное разрушение БП в поверхностных морских водах составляет ~ 400 т/год, т.е. ~ 8% от общего поступления БП из естественных и антропогенных источников [Ровинский и др., 1988]. Однако повышенные значения отношения $(\text{П}+\text{БП})/(\text{Ф}+\text{ХР})$ для взвесей в Двинском заливе (таблицы 4.3.3.3.14, 4.3.3.3.15) могут указывать на включение в их состав пирогенных продуктов.

Таблица . 4.3.3.3.14. Содержание органических соединений в пробах сестона здесь и в табл. 4.3.3.3.15
 прочерк — ниже чувствительности метода определения полиарена [Немировская, 2009]

Станция	Местоположение	C _{орг} ,	Липиды	АУВ	ПАУ	(П+БП)/ (Ф+ХР)	% C _{орг}		
			мг/г				нкг/г	липиды	АУВ
6042	Двинский залив	435.3	19.9	13.2	3.25	1.41	4.6	3.0	0.8
6047	То же	223.8	30.1	10.8	34.04	2.24	13.4	4.8	15.2
6057	Бассейн	413.8	32.6	26.6	2.71	0.00	14.1	3.7	0.6
6060	«	219.7	58.4	15.2	26.90	0.07	21.6	4.3	12.2
6072	«	13.2	4.6	2.3	6.47	0.20	34.8	7.4	49.0
6067	Кандалакшский запескаив	528.0	22.9	2.5	10.63	0.00	4.3	0.5	2.0
	Средняя	329.55	37.68	15.1	17.74	0.76	14.9	5.0	13.0
	Стандартное отклонение	105.75	12.18	4.7	11.81	0.85	10.6	5.7	17.0

Таблица 4.3.

Содержание и состав органических соединений в сепарационной взвеси [Немировская, 2009].

Проба	C _{орг} , мг/г	липиды	АУВ	ΣПАУ	Н	Ф	ФЛ	П	ХР	ПЛ	БП	(П+БП)/ (Ф+ХР)	ФЛ/ (ФЛ+П)	П/ПЛ	% C _о липиды
		мг/г		мкг/г											
2006 г., 80-й рейс НИС «Профессор Штокман»															
1	59	37.3	12.2	1.81	0.20	0.72	0.	0.17	0.04	-	0.11	0.37	0.77	-	63.2
2	125	98.7	45.7	5.14	0.51	1.00	3.4	-	0.134	0.064	0.03	0.03	1.00	0.00	79.2
3	120	2.9	2.2	4.39	0.14	0.40	2.0	0.836	0.329	0.424	0.12	1.32	0.70	1.97	2.4
4	145	7.4	4.7	2.81	0.20	0.34	1.34	0.366	0.165	0.084	0.03	0.78	0.79	4.36	5.1
5	182	40.4	21.4	0.96	0.09	0.13	0.29	0.092	0.162	0.012	0.04	0.44	0.76	7.67	22.2
6	43	3.5	2.6	3.96	0.38	0.57	1.20	0.07	0.53	0.50	1.22	1.15	0.95	0.14	8.2
2003 г., 55-й рейс НИС «Профессор Штокман»															
1	58	4.0	2.4	3.25	0.68	0.19	0.98	0.58	0.33	0.34	0.15	1.40	0.63	0.17	7.06
3	71	15.0	4.0	9.73	0.07	0.06	2.10	0.02	0.08	4.80	1.50	1.21	0.91	0.04	21.2
5	181	17.2	8.0	10.71	0.20	0.20	0.17	0.12	0.13	0.10	0.06	0.55	0.59	1.20	9.5
7	141	27.0	3.9	1.59	0.22	0.10	0.38	0.08	0.17	0.62	0.20	0.13	0.82	0.13	19.2
8	49	3.8	2.1	7.7	0.90	1.40	2.18	0.82	0.63	0.41	1.36	1.08	0.73	2.00	7.9

Из-за гидрофобных свойств УВ легко сорбируются взвесями и аккумулируются в липидной фракции морских организмов. В сестоне Белого моря степень их концентрирования, по сравнению с водой составила для АУВ 115 - 1220, а для ПАУ 150-1490.

Донные осадки Белого моря в основном относятся к пелитам и алеврито-пелитам. Содержание пелитовой фракции в них колеблется от 65 до 80% с максимальной долей в глубоководной части бассейна. Наибольшее количество песков приурочено к авандельте р. Северной Двины. Все донные осадки содержат значительное количество алевритовых частиц. Наиболее интенсивная седиментация происходит в Двинском заливе, где основным накопителем органических соединений становятся илистые донные осадки. Поэтому более высокое содержание АУВ в поверхностном слое установлено в кутовой части Двинского залива в зоне лавинной седиментации (ст. 6042, табл. 4.3.3.3.16). Содержание АУВ также повышено на ст. 6053, находящейся под влиянием вод, поступающих из Двинского залива в район Горла (62.5 мкг/г), а также на ст. 6062 в районе Соловецких о-вов (80.2 мкг/г). В осадках Бассейна на станциях 6071 — 6073 доля АУВ в составе $C_{орг}$ понижена (0.29 — 0.44%), а максимальная доля установлена в песчаном осадке из Двинского залива на ст.6045 (6.4%). Последнее, может быть обусловлено пассивной сорбцией антропогенных УВ донными осадками при небольших глубинах, так как степень антропогенной загрязненности грубодисперсных осадков выше, чем илистых. Поэтому доля АУВ в составе ОВ может косвенно указывать на влияние нефтяных загрязняющих веществ.

Концентрации органических соединений в донных осадках изменялись в широком интервале и для поверхностного слоя составили: $C_{орг}$ — от 0.028 до 1.906%, АУВ — от 20.8 до 116.6 мкг/г, ПАУ — от 12.4 до 236.4 нг/г (табл. 4.3.3.3.16.). Содержание $C_{орг}$ и АУВ в донных осадках в 2006 г. возросло по сравнению с предыдущими исследованиями до 34 в песчаных и до 92 мкг/г в илистых (рис. 4.3.3.3.19). Ранее в песчаных донных осадках они составляли в среднем 17, а в илистых — 62 мкг/г.

В поверхностном слое донных осадков наблюдалась корреляция между влажностью (Вл) осадков и $C_{орг}$: $r(Вл — C_{орг})=0.91$. Слабее связи между влажностью и АУВ, а также между $C_{орг}$ и АУВ: $r(Вл — АУВ)=0.53$; $r(C_{орг} — АУВ)=0.56$. Наличие этих зависимостей может свидетельствовать либо о близкой природе изучаемых соединений, либо, что более вероятно, о трансформации АУВ.

По содержанию ПАУ в поверхностном слое (табл. 4.3.3.3.16) осадки можно отнести к слабо загрязненным, так как сумма 3 — 6-ти кольчатых полиаренов в основном < 100 нг/г [Tolosa et al, 2004]. Средние концентрации в илистых донных осадках — 97.4,

в песчаных — 30 нг/г. При постоянном поступлении загрязняющих веществ концентрации ПАУ в донных осадках обычно > 1000 нг/г, а при величинах > 4000 нг/г донные осадки становятся токсичными. Исключение представляет донный осадок на ст. 6062, где содержание ПАУ достигло 236 нг/г. Однако, согласно маркерам, загрязнение здесь минимально, так как отношение $(\text{П+БП})/(\text{Ф+ХР})=0.02$, а отношение $\text{ФЛ}/(\text{ФЛ+П})=0.99$. В тоже время, согласно имеющимся данным в осадке Кандалакшского залива содержание ПАУ (сумма 27 индивидуальных полиаренов) достигала 2925 нг/г и в их составе преобладали пирогенные соединения [Savinova et al, 2007].

Пирогенными полиаренами загрязнен в наибольшей степени песчаный осадок со ст. 6054, где отношение $(\text{П+БП})/(\text{Ф+ХР})=4.64$, а отношение $\text{ФЛ}/(\text{ФЛ+П})=0.21$ при суммарной концентрации ПАУ 48.5 нг/г. Это еще раз свидетельствует о том, что суммарная концентрация не может служить мерой загрязненности донных осадков.

Донные осадки периферии Двинского залива загрязнены в меньшей степени, так как отношение $(\text{П+БП})/(\text{Ф+ХР})$ изменялось в интервале 0.01 — 0.59, а отношение $\text{ФЛ}/(\text{ФЛ+П})\approx 1$. Количество пирогенных соединений наряду с терригенными в осадках довольно высокое, о чем свидетельствует изменчивость отношения П/ПЛ (табл. 4.3.3.3.16). Перилен в значительных количествах обнаружен в донных осадках, обогащенных терригенным растительным материалом. При диагенетическом происхождении доля ПЛ > 10% [Tolosa et al, 2004], в исследованных донных осадках доля перилена в среднем составила 13%. Ниже доля перилена в донных осадках Двинского залива (в среднем 7%), что может указывать на повышенное поступление в этот район пирогенных соединений. Влияние нефтяных ПАУ за пределами гравитационной части маргинального фильтра незначительно, так как во всех осадках отношение нафталин/фенантен < 1. Низкие концентрации нафталина могут быть обусловлены также его разложением при повышенных летних температурах.

Таблица 4.3.3.3.16.

Содержание и состав органических соединений в поверхностном слое донных осадков в августе 2006 г. [Немировская, 2009]

Станция	Горизонт, см	Влажность %	$S_{\text{орг}}$	АУВ, мкг/г	ПАУ, нг/г	ФЛ/ (ФЛ+П)	(П+БП)/ (Ф+ХР)	П/ПЛ
6042	0 — 2	72.4	1.860	116.6	42.9	0.61	0.09	0.71
6042Н*	0 — 1	72.4	1.480	80.2	109.8	0.31	0.41	1.62
6044	0 — 1	25.5	0.227	25	25.3	0.93	0.10	0.60
6045	0 — 2	23.6	0.028	20.8	14.5	0.85	0.24	0.36
6046	0 — 1	56.5	0.807	65.6	12.4	0.99	0.00	0.01
6048	0 — 1	73.3	1.607	66.6	88.8	0.43	0.77	3.01

6050	0 — 1	72.2	1.202	69.2	77.0	0.43	0.81	2.57
6052	0 — 4	78.4	1.608	43.7	72.3	0.33	1.18	2.43
6053	0 — 1	45.3	0.463	62.5	31.8	0.81	0.20	0.29
6054	0 — 0.5	24.9	0.106	29.1	48.5	0.21	4.64	6.30
6056	0 — 4	68.3	1.409	54.8	174.1	0.71	0.38	0.80
6056H*	0 — 1	85.9	1.605	53.0	114.7	0.51	0.92	1.16
6058	0 — 2	76.9	1.668	55.4	176.1	0.47	0.89	1.63
6059	0 — 1	68.6	1.538	52.1	59.0	0.52	0.62	1.26
6060	0 — 1	47.3	0.533	29.1	38.5	0.86	0.16	0.14
6061	0 — 1	64.4	0.839	65.6	35.4	0.98	0.11	0.09
6062	0 — 1	48.2	0.856	80.2	236.3	0.99	0.02	0.05
6063	0 — 1	71.6	1.894	64.1	80.0	0.78	0.21	0.78
6068	0 — 1	66.2	1.649	45.8	25.0	0.56	0.96	2.75
6069	0 — 1	78.8	1.906	62.5	161.6	0.45	1.74	0.85
6070	0 — 1	64	1.110	70.4	138.8	0.36	2.40	3.47
6071	0 — 1	69.1	1.470	75.0	25.7	0.80	0.31	0.09
6072	0 — 1	63.8	0.915	31.0	98.7	0.82	0.10	0.06
6073	0 — 1	67.3	1.733	62.0	125.3	0.62	1.00	0.92

* — трубка Неймисто

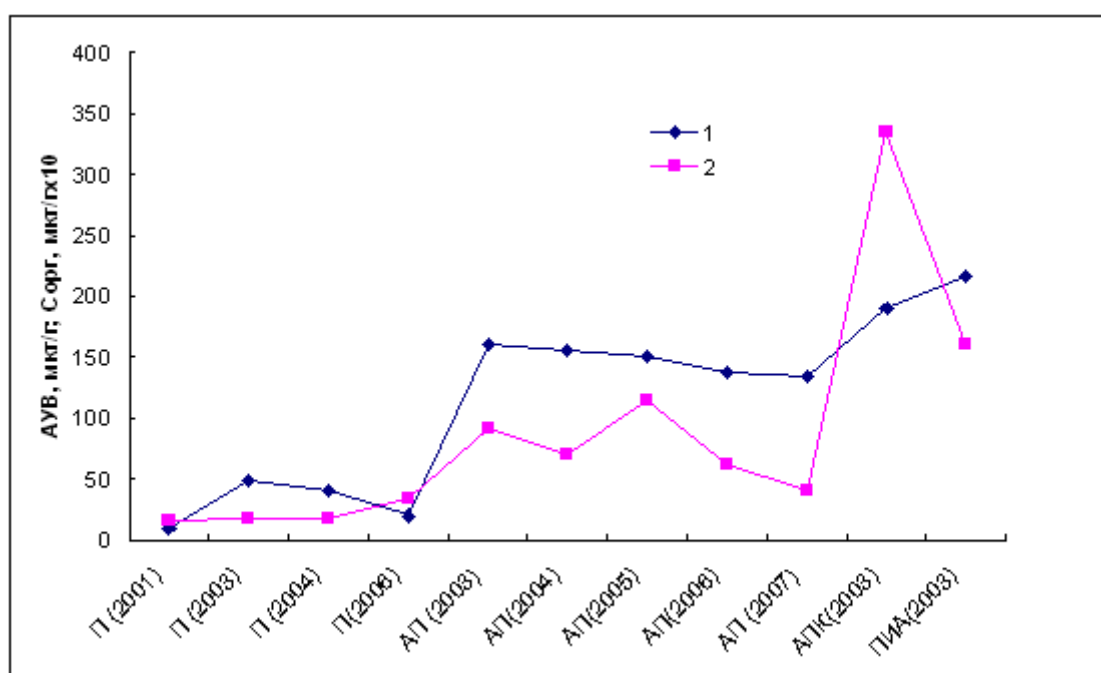


Рис. 4.3.3.19. Распределение $C_{орг}$ и АУВ в поверхностном слое донных осадков разного гранулометрического типа в разные годы исследований П – песчанистые, АП - алевритопелитовые, АПК - алевритопелитовые осадки Кандалакшского залива, ПИА -

песчано-илистый материал припортовой акватории Архангельска; 2001 и т.д. - годы исследований [Немировская, 2009].

Скорость фотохимического превращения полиаренов сравнима со скоростью микробиологического окисления неароматических УВ нефти. Только во время весеннего паводка в донных осадках Северной Двины в составе ПАУ доминировал нафталин [Немировская, 2007]. Согласно концентрациям и распределению маркеров влияние пирогенных поступлений также проявляется в донных осадках Бассейна и на периферии Двинского залива (станции 6056, 6068, 6073), что, возможно, обусловлено дальним атмосферным переносом продуктов пиролиза.

В толще донных осадков наблюдалась значительная вариабельность концентраций УВ в слое 0-45 см (рис. 4.3.3.3.20). Связывали это явление с изменением скоростей гидролитических и окислительно-восстановительных процессов в осадочной толще [Агатова и др., 2002]. В Двинском заливе в толще донных осадков на ст. 6042 (физико-химическая область маргинального фильтра) и на ст. 6052 (биологическая часть маргинального фильтра) максимумы в распределении УВ проявляются в большей степени, чем на ст. 6056, расположенной в районе Бассейна. Видимо, при быстром захоронении свежееобразованного ОВ формируются промежуточные зоны с подавленным микробиологическим потреблением и ресинтезом. Это вызывает возникновение микрофаций со "свежим" составом УВ без видимых изменений первоначально осевшей органики. В малообразованных осадках на контакте с кислородом наддонной воды процессы аэробного окисления имеют наибольшую интенсивность [Wakeham, 1996]. Поэтому в подповерхностных слоях донных осадков, наряду с пограничным слоем вода — дно, также интенсивно происходят процессы трансформации УВ, в общем случае ведущие к снижению их концентраций. Это вызвано пассивным накоплением наиболее полимеризованного и нерастворимого ОВ. В области восстановительного диагенеза в современных донных осадках расходуется до 90% исходного количества АУВ [Немировская, 2004]. Последнее, может свидетельствовать о высокой скорости их преобразования в донных осадках северных морей.

Более высокие концентрации ПАУ в подповерхностном слое донных осадках могут быть обусловлены также повышенной их эмиссией в 50-ые г.г. XX в. [Ровинский и др., 1988]. Подтверждает это заключение уменьшение отношения ФЛ/(ФЛ+П) до 0.32 и увеличения (П+БП)/(Ф+ХР) на ст. 6042 на горизонте 1 — 2 см. Рост содержания полиаренов в подповерхностном слое донных осадков наиболее характерен для геохимического барьера река — море [Немировская, 2004; Wakeham, 1996; Wub 2001]. Возможно, поэтому в подповерхностном слое осадков на всех станциях наблюдается

максимум в распределении УВ. В глубинных слоях (>45 см) на ст. 6056 происходит уменьшение содержания как АУВ, так и ПАУ.

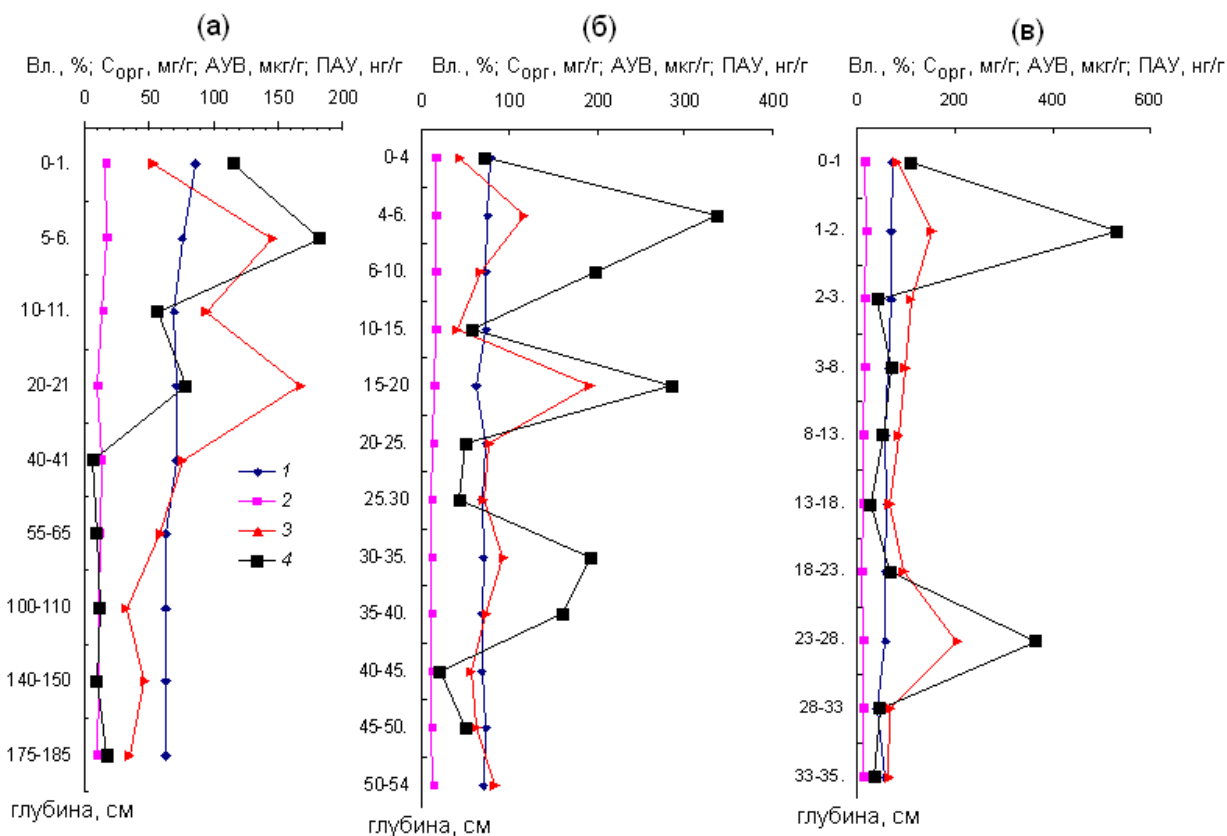


Рис. 4.3.3.3.20. Распределение влажности, %, 1; C_{орг.}, мг/г, 2; АУВ, мкг/г, 3, ПАУ, нг/г, 4; в толще донных осадков на станциях 6042, 6052, 6056 а — в, соответственно [Немировская, 2009].

В донных осадках во время паводка концентрации (средняя 105.7 мкг/г) и ПАУ (средняя 565.8 нг/г) на границе Северная Двина – Двинский залив соответствовали их содержанию в акваториях с постоянным поступлением загрязняющих веществ.

На содержание и состав ПАУ в донных осадках в устье Северной Двины оказывает влияние их поступление не только с нефтяным загрязнением, но и из атмосферы. Концентрации и состав УВ во взвеси и донных осадках зависят от интенсивности паводка. Однако и в этот период молекулярные маркеры в составе алканов и ПАУ указывают на превышение природных соединений над антропогенными. Последнее, обусловлено быстрым разложением нефтяных УВ даже при низких температурах. Установлено, что в период гидрологической зимы активность нефтеокисляющих микроорганизмов достигает 57, а летом – 80 нг/лч.

На основании концентраций АУВ_в и АУВ_р в устье Северной Двины во время паводка (в среднем 400 и 100 мкг/л) и во время межени (в среднем 25 и 75 мкг/л) и учитывая, что во время паводка поступает 30% от суммарного речного стока (110 км³/год) были вычислены их потоки в Двинский залив. Расчеты показали, что во время паводка

поступает 16.5 т/год АУВ, при этом $AУВ_p = 1.83$ и $AУВ_b = 14.7$ т/год, а в остальное время – 7.7 т/год, при этом $AУВ_b = 2.56$, $AУВ_p = 5.13$ т/год; суммарно 24.2 т/год.

При средних концентрациях АУВ в растворенной и взвешенной формах в толще воды - соответственно 20 и 10 мкг/л и в донных осадках - 30 мкг/г, при объеме и площади Белого моря соответственно 5.6×10^3 км³ и 90×10^3 км², количество АУВ в толще воды оценивается в $168 \cdot 10^8$ г, а в 5 см слое донных осадков - $180 \cdot 10^8$ г. Следовательно, ориентировочный расчет показывает, что количество АУВ в толще воды и донных осадках величины одного порядка, причем согласно составу – это в основном природные УВ.

Море Лаптевых.

В воде среднее содержание АУВ не превышало 40 мкг/л. Максимальные их концентрации были установлены в воде губы Буор-Хоя в районе п. Тикси – до 80 мкг/л [Ежегодник качества морских вод..., 1997].

В донных осадках величины концентраций АУВ изменялись в интервале 10 - 180 мкг/г. Наиболее высокое содержание было определено в осадках губы Буор-Хая (в районе п. Тикси) – до 180 мкг/г и в Хатангском заливе – до 86 мкг/г [Ежегодник качества морских вод..., 1997]. Концентрации ПАУ в южной мелководной части моря изменялись от 13 до 40 нг/г. В составе ПАУ обнаружены (нг/г) флуорен (0.2-3.2), фенантрен (0.0-10.1), флуорантен (0.2-6.2), бенз(б)флуорантен (3.2-18.3), бенз(g,h,i)перилен (0.1-12.4), а в устьевых районах – бенз(а)пирен (0-0.24). Содержание ПАУ в донных отложениях глубоководной части моря Лаптевых не превышало 66 нг/г и в большинстве проб - 10 нг/г (рис 4.3.3.3.21). В их составе доминировали фенантрен и его алкилированные гомологи [АМАР, 2007]. Более высокие концентрации установлены в осадках материкового подножья и желобов, а также в районах находящихся под влиянием речного стока. Состав ПАУ изменялся синхронно с изменением состава ОВ, при этом к доминирующим гомологам относили перилен и его алкирированные соединения. Считается, что в осадках моря Лаптевых и в Восточно-Сибирском море концентрации пирогенных полиаренов низкие.

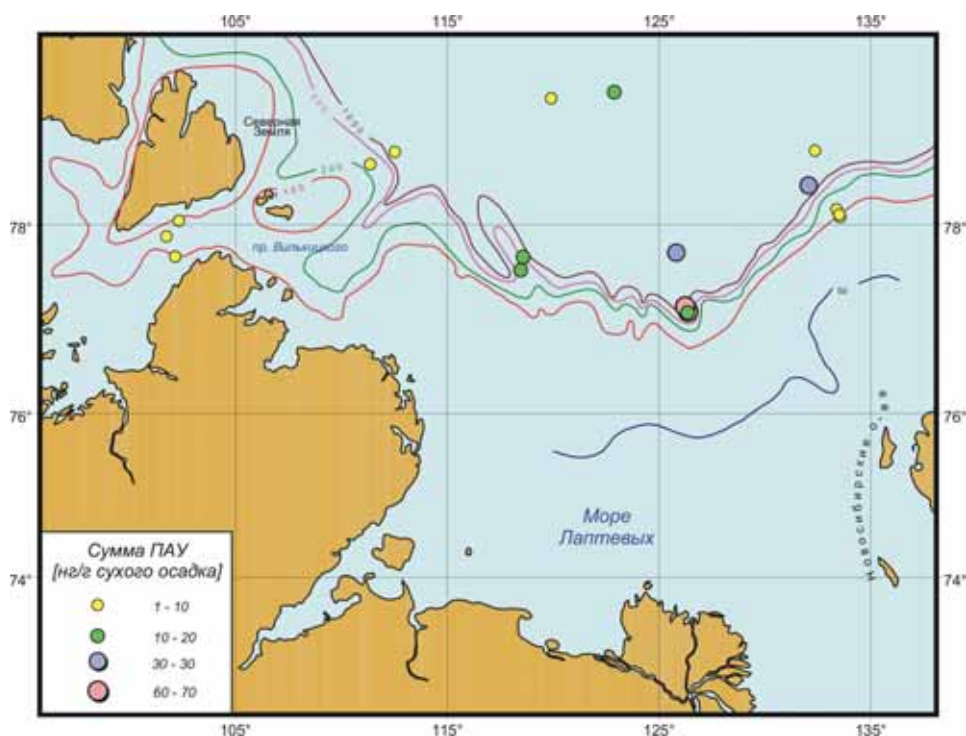


Рис. 4.3.3.21. Суммарная концентрация ПАУ в море Лаптевых

Таким образом, фоновые концентрации АУВ в донных осадках обычно не превышают 10-20 мкг/г для песчаных и 100 мкг/г для илистых отложений, при этом в составе $C_{орг}$ их доля $\leq 1\%$. Увеличение концентраций АУВ возникало в осадках загрязненных нефтепродуктами и в зоне лавинной седиментации. Донные осадки Белого и Карского морей на периферии маргинальных фильтров рек характеризуются доминированием природных наиболее устойчивых высокомолекулярных АУВ (терригенных, аллохтонных). В частности в устье Северной Двины в районе о. Мудьюгский во время паводка концентрация АУВ в осадках достигала 330 мкг/г, но составляли всего 1.8% от $C_{орг}$, при этом в составе алканов преобладали терригенные компоненты. Напротив, при меньших концентрациях АУВ (20-40 мкг/г) и высокой их доли в составе $C_{орг}$ (35.9%) маркеры указывали на их нефтяное происхождение. Следовательно, суммарная концентрация не может служить мерой загрязненности морских объектов.

Несмотря на то, что крупная взвесь считается основным поставщиком УВ в донные осадки, низкомолекулярные соединения легко разлагаются в процессе седиментации и не достигают дна. Поэтому вклад автохтонных УВ, в интегральный состав донных осадков ниже, чем аллохтонных. Основная часть продуцируемых фитопланктоном УВ участвует в активном круговороте и подвергается деструкции. Напротив, при небольших глубинах во время паводка, в составе ПАУ донных осадков (согласно маркерам), максимальное количество пирогенных соединений установлено в районе, с максимальным их количеством во взвеси снега. Видимо, при небольших

глубинах полиарены при таянии снега попадают с взвесью в донные осадки без существенных изменений (скорость осаждения превышает скорость трансформации).

Выводы

Снежный покров обладает свойствами, делающими его удобным индикатором состояния экосистемы, так как выступает в качестве «планшета», который сорбирует «свежее» загрязнение не только атмосферных осадков и атмосферного воздуха, но и загрязнений, поступающих из воды. Лед, как насос, концентрирует ОС соединения из снега и воды. Поэтому увеличение концентраций УВ в импактных районах происходит в снеге и в верхней части льдов, а в фоновых районах на границе лед—вода.

УВ могут далеко транспортироваться снегом и льдом в латеральном и вертикальном направлении. На распределение УВ в толще льда оказывает влияние не столько его возраст, но и условия его образования и дрейф.

Состав УВ во взвеси и донных осадках в области река—море претерпевает закономерные изменения за счет трансформации и выпадения как антропогенных, так и природных соединений, в основном высокомолекулярных, в частности бенз(а)пирена и других канцерогенных гомологов. Градиент концентраций АУВ в этих областях в значительной степени определяется величиной речного стока, соленостью морских, гидрологическими особенностями эстуарных зон. Область река-море служит фильтром (маргинальный фильтр [Лисицын, 2001]), препятствующим поступлению в море антропогенных соединений. Поэтому загрязняющие вещества, поступающие с речным стоком, не попадают в открытые районы моря.

Установлены существенные различия в составе УВ в фильтрационной, сепарационной взвеси и донных осадках, несмотря на то, что крупная взвесь считается основным поставщиком УВ на дно в прибрежных районах и эстуарных зонах. По мере осаждения в основной своей части лабильное органическое вещество биогенной и антропогенной взвеси растворяется, причем скорость выхода разных компонентов различается, т.е. идет сепарация исходного вещества по глубине [Лисицын, 2003]. В результате автохтонные и низкомолекулярные нефтяные УВ, практически, не достигают дна.

Анализ приведенных результатов показывает, что, начиная с 1990 г., не произошло значительных изменений в концентрациях и составе УВ в донных осадках арктических морей. Этот вывод основан на детальном исследовании ПАУ в осадках Баренцева моря в течение 1990-ых и 2000-ых годов [Dahle et al., 2008]. Уровень незамещенных ПАУ в осадках уменьшался к востоку в последовательности (нг/г):

Баренцево море (Сальбард -2144)>Печерское море (156) > Карское море (66-129)>море Лаптевых (13-40). В этой же последовательности уменьшалось в их составе количество пирогенных и нефтяных полиаренов, то есть более высокое содержание антропогенных соединений присуще осадкам Баренцева и Белого морей. Величины концентраций УВ в осадках моря Бофорта (597 нг/г), в дельте р. Маккези (748 нг/г), а также в северо-западной части Баренцева моря (607 нг/г) и смежной с ним западной части СЛО (664 нг/г) [Yunker, 1996] можно считать близкими. В их составе доминировали петрогенные полиарены.

4.3.3.4. ВОЗДЕЙСТВИЕ ДОБЫЧИ НЕФТИ И ГАЗА НА ФЛОРУ И ФАУНУ АРКТИЧЕСКИХ МОРЕЙ

ОБЩИЕ ЧЕРТЫ И МЕХАНИЗМЫ ДЕЙСТВИЯ НЕФТИ НА МОРСКИЕ ОРГАНИЗМЫ

Разведка, строительство и эксплуатация объектов нефтегазовых комплексов помимо воздействия на качество морской воды и донных осадков приводит к прямому или косвенному воздействию на биотические объекты экосистемы: на ихтиофауну, бентосные сообщества, фито- и зоопланктон, авифауну, сообщества млекопитающих. В период строительства сооружений морских комплексов и магистральных трубопроводов, при бурении скважин, воздействие будет в значительной мере определяться объемами грунтовых работ и загрязнением в связи с работой на акватории большого количества судов и строительной техники. При нормальной эксплуатации объектов этих комплексов воздействие на окружающую среду должно быть минимальным, хотя и будет неизбежным ввиду необходимости значительных объемов водозабора (и соответственно, стока) для охлаждения мощных силовых установок, компрессоров, агрегатов добывающего и перерабатывающего комплекса и на прочие нужды.

Губительные воздействия на морские экосистемы, определяемые как сильные или очень сильные, могут быть следствием, главным образом, массивованных загрязнений водной среды при авариях, сопровождающихся утечками жидких УВ, токсичных технологических веществ, а также насыщением воды при выбросах газоконденсата и нефти из скважин в случае разрыва или нарушений герметичности продуктопроводов.

Взаимодействие УВ с гидробионтами характеризуется сложностью и многофакторностью биохимических процессов, которые в итоге определяют накопление

и метаболизм этих веществ в организме. Распределение УВ нефти в морских организмах неоднородно. Отмечена тенденция увеличения концентраций УВ в тканях, контактирующих с водной средой, а так же в тканях с повышенным содержанием жиров и липидов. Известны случаи обнаружения нефтяных комков в желудках и пищеварительных трактах морских гидробионтов [Ambrose, 1994]. Из всего многообразия воздействий на биоту при прокладке морских трубопроводов можно выделить два комплекса факторов, которые различаются по характеру воздействия на природные системы: работа механизмов и связанные с ними процессы (повышенная мутность воды из-за увеличения концентраций взвеси донных осадков при разработке траншей на мелководных участках) и воздействие УВ.

Мировая научная литература по проблемам морской токсикологии нефти насчитывает сейчас множество публикаций. Выводы по степени токсичности нефти для морских организмов неоднозначны – от утверждений об отсутствии вредных эффектов при концентрации нефти в воде порядка нескольких мг/л до доказательств нарушения жизнедеятельности гидробионтов в присутствии следовых количеств (сотых и тысячных долей мг/л) растворенных в воде УВ нефти. Аналогичный разброс мнений можно обнаружить по поводу экологических последствий разливов нефти и хронического действия низких уровней нефтяного загрязнения, в том числе в морях Арктики. Основные реакции морских организмов на присутствие нефти в воде и донных осадках разнообразны и многочисленны представлены на **рис. 4.3.3.4.1**.

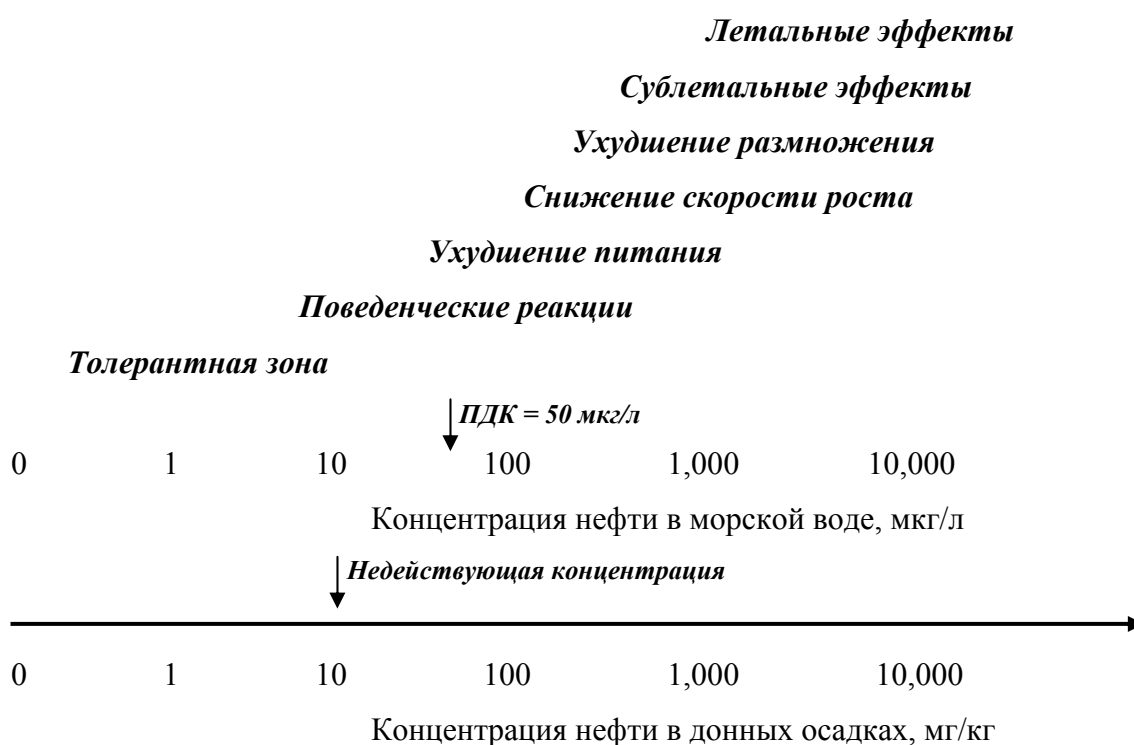


Рис. 4.3.3.4.1. Последовательность основных реакций и откликов в морской биоте в зависимости от концентрации углеводородов нефти в морской воде и донных осадках [Патин, 2009].

Последствия нефтяных разливов являются сложной функцией многих факторов и обстоятельств, включая объем и тип разлитой нефти, характер разлива, время года, гидрометеорологические и океанографические условия и т.д. Общая схема развития биологических эффектов и последствий нефтяных разливов показана на **рис. 4.3.3.4.2.** В зависимости от продолжительности и масштаба загрязнения может наблюдаться широкий диапазон поражающих эффектов – от поведенческих аномалий и гибели организмов на начальных стадиях разлива в пелагиали до структурных и функциональных перестроек (экологических модификаций) в популяциях и сообществах при хроническом воздействии в прибрежной зоне.

Вредное биологического действие нефти в море проявляется за счет кратковременного физического воздействия нефтяной пленки на первых этапах разлива (в основном на птиц и млекопитающих). Кроме того растворенные в морской воде или аккумулярованные в донных осадках нефтяные фракции оказывают токсическое действие на организмы планктона, нектона и бентоса. Вредное действие нефти на морскую биоту связано с сильной зависимостью этой картины от времени воздействия. Смертность морских организмов наблюдается лишь на начальных стадиях нефтяного разлива и быстро (обычно в течение часов и суток) снижается по мере диспергирования, разбавления и деградации нефти в морской среде. Наиболее серьезные и долговременные экологические нарушения возникают после разливов в прибрежном районе, когда нефть выносится на берег и на мелководье с замедленным водообменом.

Скорость восстановления нарушенных прибрежных популяций и сообществ зависит от многих факторов и определяется, прежде всего, местными условиями, тяжестью поражения биоты сразу после разлива и присутствием в прилежащих районах популяций организмов, способных реколонизировать поврежденные места обитания. Птицы и млекопитающие в наибольшей степени среди всех групп морской биоты страдают от нефтяных разливов. В прибрежной мелководной зоне наиболее длительные и устойчивые перестройки наблюдаются в донных сообществах беспозвоночных, восстановление которых может происходить в течение нескольких лет.

Тяжесть экологических последствий нефтяных разливов в Арктике, как уже было отмечено выше (глава 4.3.3.2), усугубляется наличием снежно-ледяного покрова. Лед в таких ситуациях служит аккумулятором и носителем разлитой в Арктике нефти,

обеспечивая ее длительное пребывание в море и перенос на большие расстояния от места разлива. Весной, когда начинается таяние льдов, нефть всплывает на поверхность небольших участков открытой воды (разводья, полыни), где в это время концентрируются птицы и млекопитающие и где прямое воздействие нефтяной пленки может быть особенно губительным.

В табл. 4.3.3.4.1 показана относительная чувствительность биотических компонентов морской экосистемы и объектов прибрежной зоны Арктики к действию пленочной и диспергированной в воде нефти. В районах гнездования, нагула морских и прибрежных птиц и млекопитающих последствия разливов наиболее губительны. Поэтому приоритетной защитой в таких ситуациях должны быть обеспечены заливы, губы, приустьевые участки рек, низинные участки побережья и отмели, особенно, если там обитают редкие или исчезающие виды.



Восстановление среды и биоты:

дни, недели – в пелагиали;
месяцы, годы – в литорали

Рис. 4.3.3.4.2. Схема основных стадий, биологических эффектов и последствий нефтяных разливов в море

Таблица 4.3.3.4.1.

Относительная чувствительность биотических компонентов морской экосистемы и объектов прибрежной зоны арктических морей к действию пленочной и диспергированной в воде нефти [Патин, 2009]

Группы морской биоты и объекты прибрежной зоны	Пленочная нефть на поверхности моря	Нефть, диспергированная в толще воды (1-10 м)
Морские птицы	++++	О
Морские млекопитающие	+++	+
Гипонейстон	+++	+
Нектон (в том числе рыбы)	+	+
Бентос (пелагиаль)	О	О
Бентос (прибрежная зона)	+++	++
Заливы, губы	++++	+++
Низинные побережья и отмели	+++	+
Приустьевые участки рек	+++	+
Нерестилища в прибрежной зоне	+++	+

Примечание: Степень чувствительности к нефтяным разливам: ++++ высокая, +++ умеренная, ++ слабая, + незначительная, О - отсутствие.

Ключевым вопросом во всей многоплановой проблеме нефтяных разливов является вопрос о судьбе, вынесенной на берег нефти, так как именно от этого зависят, в конечном счете, все экологические и экономические потери в таких ситуациях. В общем плане и на конкретных примерах этот вопрос рассмотрен в ряде публикаций, в том числе применительно к регионам Арктики [АМАР, 1998; Baker et al., 1990; NAS, 2003] и арктическим морям России [Зеленков, Мискевич, 2000; Матишов и др., 2001; Патин, 2009].

Способность береговой полосы к самоочищению после нефтяных разливов будет зависеть в первую очередь от геоморфологии (изрезанности) берегов, их геологической структуры и литологических характеристик береговых отложений (состав, дисперсность), а также от энергии волновых и приливных процессов. В частности естественная очистка низинных заболоченных берегов может длиться до 10 лет [Page et

al, 1999]. В целом, исходя из результатов многочисленных исследований последствий нефтяных разливов в разных регионах (в том числе в морях Арктики и Субарктики) [Патин, 2009], можно констатировать, что в зависимости от типа и конкретных условий разливов, масштаб воздействий в прибрежной зоне арктических морей может варьировать от *локального* до *субрегионального*. Экологические эффекты будут проявляться в основном в форме *обратимых* или *слабо обратимых* стрессов для популяций морских птиц, млекопитающих и донных организмов. Для их восстановления потребуется время от одного сезона до нескольких лет. При разливах пелагического типа (без выноса нефти на берег) какие-либо заметные долговременные последствия для пелагических сообществ практически исключены.

Таблица 4.3.3.4.2.
Сводные данные о последствиях нефтяных разливов для рыбных ресурсов и рыболовства

Источник, место и время разливов	Тип разлива, объем разлива	Последствия для биоресурсов и рыболовства	Литературный источник
Крупные разливы в результате аварий в Арктике и Субарктике до 1985 г.	Пелагические, прибрежные, смешанные; от 1 до 250 тыс.т нефти разного типа	Массовая гибель рыб и снижение запасов не наблюдались. Отмечены случаи локальной гибели рыб и беспозвоночных в мелководных прибрежных зонах, а также в хозяйствах марикультуры. Потери икры и личинок не влияли на запасы рыб. Вводились временные запреты на рыболовство.	Baker et al., 1990
Промысловая скважина, пролив Санта Барбара (США), 1969 г.	Пелагический, 40 тыс.т тяжелой сырой нефти	Детальные рыбохозяйственные исследования после разлива не обнаружили каких-либо нарушений численности, запасов и уловов промысловых видов рыб.	Squire, 1992
Танкер «Eххон Valdez», прибрежные воды Аляски (США), март 1989 г.	Прибрежный, 40 тыс.т сырой нефти	10 лет наблюдений после разлива за запасами и уловами промысловых видов (сельдь, лососи) не обнаружили никаких нарушений на уровне их популяций. Вводился временный запрет на рыболовство. Полевые и экспериментальные работы не обнаружили снижения возврата лососей после нефтяного разлива.	Maki et al., 1997; Wiens et al., 1999; Maki et al., 1995; Birtwell et al., 1999
Танкер «Braer», Шетлендские острова, (Великобритания), январь 1993г.	Смешанный, 85 тыс.т сырой нефти	Гибель промысловых рыб и снижение их запасов не наблюдались. Нанесен значительный ущерб хозяйствам марикультуры. Вводились временные запреты и ограничения для отдельных видов промысла.	Topping et al., 1997
Танкер «Sea Empress», побережье Уэльса (Великобритания), февраль	Прибрежный, 72 тыс.т сырой нефти	Признаки гибели промысловых рыб отсутствовали. Обнаружены повышенные концентрации ПАУ в моллюсках. Вводились временные запреты и ограничения на отдельные виды промысла.	Law et al., 1997; Edwards, White, 1999; Law, Kelly, 2004

1996 г.			
Танкер «Erika», побережье Бретани (Франция), декабрь 1999 г.	Смешанный, 19 тыс. т мазута	Гибель промысловых видов не наблюдалась. Отмечено повышенное содержание ПАУ в отдельных литоральных видах. Вводились временные запреты на промысел.	Laubier et al., 2004
Танкер «Prestige», 200 км от берегов Испании, ноябрь 2002 г.	Смешанный, 70 тыс. т сырой нефти	Гибель промысловых видов рыб и беспозвоночных не наблюдалась. Вводился временный запрет на промысел	Pedersen, Midtrag, 2004

Характер, степень и масштабы этих последствий могут варьировать в очень широких пределах в зависимости от сочетания множества конкретных условий и ситуаций, прежде всего от места, времени и объема разлива. Влияние разливов на экосистему районов сводится к негативным эффектам для сырьевой базы рыболовства, основу которой составляют популяции промысловых видов рыб и беспозвоночных (промысловые биоресурсы) и к экономическому ущербу, потери и помехи для самого рыболовства как вида хозяйственной деятельности.

Морская биота

Каковы бы ни были источники и каналы поступления нефтяных УВ в живой организм (биосорбция, усвоение с пищей и др.) они сразу же включаются в сложнейшую цепь биохимических превращений с участием ферментных систем, которые могут радикально изменить химическую структуру исходных соединений нефти, превращая их в метаболиты, мало похожие на исходные соединения. Такого рода превращения происходят на фоне биосинтеза и биохимической динамики других природных УВ в органах и тканях живых организмов. Ясно, что идентификация и определение УВ нефти в биологических пробах является более сложной аналитической задачей по сравнению с анализом образцов воды и донных осадков. В этом – одна из причин чрезвычайно высокого разброса известных сводных данных о содержании нефтяных УВ (в основном ПАУ) в морских организмах Арктики [Матишов и др., 2004, Патин, 2009; Шпарковский, 1997; АМАР, 1998; OSPAR, 2000]. При этом существует положительная корреляция между содержанием нефтяных УВ в пелагических и донных организмах и их содержанием соответственно в воде и донных осадках. Концентрации ПАУ в гидробионтах, как минимум, на два-три порядка величин превосходят соответствующие значения для водной среды. Аналогичные соотношения для бентосных организмов и грунтов существенно ниже и могут быть иногда близки к единице.

Уровень содержания ПАУ и других компонентов нефти в организмах определяется, в конечном счете, не только их концентрацией в среде, но также

соотношением между скоростью их поступления в организм, интенсивностью ферментативного разложения в органах и тканях и скоростью выведения [Патин, 2009]. Бентосные беспозвоночные (особенно двустворчатые моллюски) в силу менее развитых по сравнению с рыбами ферментных и метаболических систем, а также за счет высокой фильтрационной активности и обитания на дне обладают, как правило, повышенной способностью к накоплению нефтяных соединений. Именно поэтому прикрепленные и малоподвижные бентосные организмы (обычно мидии и устрицы) чаще всего используются наряду с донными осадками в качестве стандартных объектов мониторинга нефтяного загрязнения морской среды [АМАР, 1998; OSPAR, 2000]. Данные о накоплении ПАУ в мидиях и устрицах используются как реперные при принятии решения о закрытии либо возобновлении рыбного промысла в случаях нефтяных разливов [Патин, 2001; NAS, 2003].

Распределение УВ нефти в морских организмах отличается крайней неоднородностью и тяготением повышенных концентраций к органам и тканям, контактирующим с водной средой, а также к системам аккумуляции (депонирования), метаболического разложения (детоксикации) и выделения (экскреции). Благодаря липофильным свойствам нефтяных УВ они также тяготеют к органам и тканям с повышенным содержанием жиров и липидов. Многочисленные опубликованные данные показывают, что наиболее высокие уровни содержания ПАУ в рыбах чаще всего обнаруживаются в их печени и желчи, а также в жабрах, гонадах, жировых отложениях и тканях [Патин, 2009]. Аккумуляция ПАУ в моллюсках и других беспозвоночных наиболее характерна для их пищеварительных желез и репродуктивных органов, обогащенных липидами. Известны также случаи обнаружения нефтяных комков и агрегатов в желудках и пищеварительном тракте морских рыб, беспозвоночных и млекопитающих [Baker et al., 1990].

Установленное для некоторых токсикантов (в основном для тяжелых металлов и хлорорганических веществ) явление нарастания их концентраций в морских организмах по мере повышения трофического уровня (эффект пищевой цепи) скорее всего, не распространяется на распределение в морских сообществах большинства нефтяных УВ. В то же время нельзя исключать возможность подобных эффектов для высокомолекулярных и устойчивых ПАУ типа бенз(а)пирена, стабильность и липофильность которых могут привести к их аккумуляции в организмах верхних уровней трофических пирамид в море [Патин, 2009].

ОБЩИЕ ЧЕРТЫ И МЕХАНИЗМЫ ДЕЙСТВИЯ НЕФТИ НА МОРСКИЕ ОРГАНИЗМЫ

Разброс результатов и мнений по поводу биологических эффектов нефти в море возникает из-за разнообразия возможных реакций морских организмов на присутствие нефти в воде и донных осадках (**рис. 4.3.3.4.2**) и, поэтому столь разнообразны и многочисленны могут быть методы их регистрации.

Биологические эффекты и последствия нефтяного загрязнения в условиях арктических морей в общих чертах совпадают с аналогичными эффектами в других морских регионах. Вместе с тем, исходя из известной обратной зависимости токсичности большинства веществ от температуры, есть основания полагать, что при одной и той же дозовой нагрузке за счет нефтяного загрязнения токсические эффекты в условиях Арктики будут менее выражены по сравнению с другими регионами в умеренных и низких широтах. С другой стороны, надо учитывать замедленность процессов распада нефти при низких температурах и повышенный экологический риск нефтяного загрязнения и нефтяных разливов в арктических морях [Матишов, Никитин, 1997; Патин, 2009; Baker et al., 1990].

К числу наиболее характерных проявлений действия сырой нефти на морские организмы следует отнести:

- поражающие эффекты и последствия физического действия нефти при ее налипании на внешние покровы организмов (особенно при контакте сырой нефти с птицами и млекопитающими);
- прямую и быструю интоксикацию при сильном нефтяном загрязнении среды;
- сублетальные нарушения физиолого-биохимических, поведенческих и других жизненно важных процессов;
- накопление УВ в промысловых организмах с появлением в них нефтяных запахов и привкусов.

Ключевым моментом токсикологической характеристики нефти является многокомпонентность, изменчивость и неопределенность ее состава, как в абиотической среде, так и в биоте. С первых же секунд контакта нефти с морской средой и живым организмом УВ включаются сложнейшие цепи физико-химических и биохимических превращений, ход, скорость и биологические проявления которых для разных фракций и соединений нефти будут разными (глава 4.3.3.2). По мере «выветривания» нефти (испарение, диспергирование, окисление и т.д.) и исчезновения наиболее растворимых моноароматических соединений (бензол, толуол, ксилены и др.), будет нарастать вклад

высокомолекулярных ПАУ, которые определяют, в конечном счете, долговременную (хроническую) токсичность нефти.

Чаще всего мы имеем дело не с сырой нефтью, а с комплексом УВ и некоторых других веществ переменного состава. С эколого-токсикологических позиций нефть и нефтепродукты в водной среде следует рассматривать как сложный групповой токсикант с постоянно изменяющимся составом. Причем речь идет о групповом токсиканте с преобладающим неспецифическим действием [Патин, 2009].

Среди обширной группы ПАУ следует особо выделить высокомолекулярные углеводороды типа бенз(а)пирена, бенз(а)антрацена и другие соединения, мутагенные и канцерогенные свойства которых достаточно хорошо изучены на теплокровных животных. К сожалению, водная токсикология таких веществ развита пока крайне слабо, хотя имеются сведения о проявлении их мутагенных и канцерогенных свойств по отношению к ряду представителей морской биоты [GESAMP, 1993; Swan et al., 1994; NAS, 2003].

Влияние разливов на промысловые биоресурсы

Многие специальные исследования последствий нефтяных разливов, в том числе в северных и арктических морях не обнаружили прямых доказательств массовой гибели рыб либо снижения их запасов и уловов [Baker et al., 1991; GESAMP, 1993; Dipper, Chua, 1997; Maki et al., 1997; Edwards, White, 1999; Wiens et al., 1999; IPIECA, 2003; Neff et al., 2003; Law, Kelly, 2004; Laubier et al., 2004].

Аналогичный вывод следует также из результатов моделирования и расчетов возможных потерь биомассы промысловых рыб и беспозвоночных после гипотетических разливов нефти и газоконденсата, а также при аварийных выбросах газа в процессе разработки нефтегазовых месторождений в Баренцевом и Карском морях [Криксунов и др., 1999; Зеленков, Мискевич, 2000; Патин, 2001; Матишов, Никитин, 1997; Матишов и др., 2001]. Такие расчеты показывают, что подобные потери даже при самых пессимистических сценариях исчисляются обычно десятками и сотнями тонн биомассы и не могут быть различимы на популяционном уровне, на фоне естественной смертности и промысловых изъятий.

Определенные опасения вызывает возможность нарушения анадромных миграций рыб в период их массового нерестового хода к берегу, а также при скате молоди из рек в море. В этом отношении следует напомнить, что уровни нефтяного загрязнения под пленкой нефтяного пятна в открытом море быстро снижаются не только

с течением времени после разлива, но и резко падают с глубиной, и на горизонтах 5-10 м они, как правило, приближаются к фоновым величинам (глава 4.3.3.2.).

Детальные многолетние исследования такого рода явлений после нефтяных разливов у берегов Аляски и в других районах размножения лососевых рыб показали, что все основные параметры состояния промысловых популяций лососей и других объектов промысла (запасы, численность, возврат, уловы) остаются в пределах их естественной динамики [McGurk et al., 1993; Page et al., 1999; Wiens et al., 1999; Edwards, White, 1999].

Это видно на примере данных о возврате горбуши в нерестовые реки залива Принца Уильяма (Аляска), где в марте 1989 г. потерпел аварию танкер «Exxon Valdez» и произошел катастрофический разлив нефти как раз в тот период, когда здесь наблюдался массовый скат молоди лососей из рек в море. В течение последующих 10 лет в этом районе были зарегистрированы семь самых высоких за всю историю наблюдений заходов лососей в реки, попавшие в зону нефтяного загрязнения во время разлива [Brannon et al., 2001]. Отсутствие каких-либо нарушений, выходящих за пределы естественных флюктуаций, было отмечено также в отношении запасов и уловов тихоокеанской сельди до и после нефтяного разлива в этом же районе [Maki et al., 1997].

Вместе с тем надо отметить, что при некоторых разливах прибрежного типа, когда нефть выносится в мелководные участки побережья, возможны локальные ситуации гибели промысловых видов, в первую очередь обитающих на дне беспозвоночных [Baker et al., 1990; Mitchel et al., 1997]. Однако во всех подобных ситуациях не были зафиксированы какие-либо признаки снижения запасов или уловов промысловых рыб и беспозвоночных.

В качестве дополнительного аргумента на **рис. 4.3.3.4.3** дано упрощенное схематическое отображение условных величин промыслового запаса популяций рыб, степени их изъятия промыслом, пределы колебаний этих показателей, а также возможное снижение биомассы промысловых видов за счет общего загрязнения прибрежной зоны и воздействия нефтегазового комплекса, включая последствия нефтяных разливов. Легко видеть, что эти последствия (в виде потерь биомассы) составляют ничтожные доли на фоне общего промыслового запаса.

Изложенное выше отнюдь не означает, что нефтяные разливы не оказывают негативного воздействия на рыболовство и на морскую рыбохозяйственную отрасль в целом. Многие, в том числе специально посвященные этой теме исследования [Buchan, Allan, 1992; Патин, 1997; Law, Kelly, 1999; Moller et al., 1999; Lord, Michel, 2003; Yender,

2003; Pedersen, Midtgar, 2004], показывают, что реальные потери и ущербы для рыбного хозяйства могут быть чрезвычайно высокими и возникают они в результате:

- временных запретов (прекращения) рыболовства во время и после нефтяных разливов;
- утраты (порчи) товарных качеств объектов рыболовства и марикультуры;
- ухудшения качества среды и условий для выращивания морских организмов;
- нефтяного загрязнения орудий рыболовства.

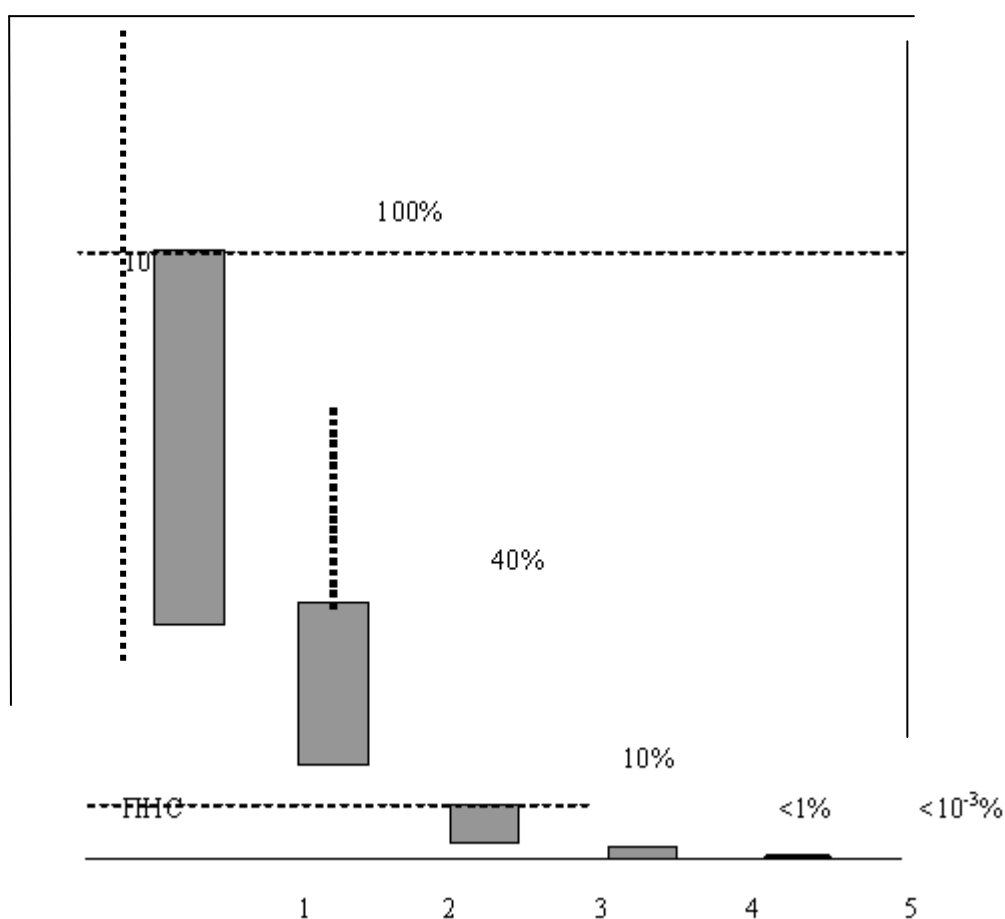


Рис. 4.3.3.4.3. Относительное влияние промысла и других видов антропогенного воздействия на рыбные ресурсы (в процентах потерь от биомассы запаса промысловых популяций) [Патин, 2009]: 1 – общий запас, 2 – улов промысловых рыб (вертикальные пунктирные линии отражают диапазоны изменчивости запасов и уловов); 3 – сброс «нежелательных приловов» по данным мировой статистики; 4 – максимально возможное снижение биомассы рыб за счет загрязнения морской прибрежной зоны; 5 – максимально возможные ущербы (включая потери при нефтяных разливах).

Наиболее серьезные экономические потери для рыболовства имеют место в случае прекращения промысла в период загрязнения прибрежных акваторий и промысловых организмов после нефтяных разливов. Естественно, что характер и

тяжесть таких потерь могут сильно меняться в зависимости от конкретного стечения самых разных обстоятельств – места и масштаба разлива, времени года, погодных условий и т.д.

Как следует из упомянутых в табл. 4.3.3.4.2 публикаций, сроки действия запретов на промысел отдельных видов могут быть весьма продолжительными – до 1 года и более. Естественно, это оборачивается значительными экономическими потерями для рыбаков. В некоторых случаях, как это было, например, во время аварии танкера *Exxon Valdez* у берегов Аляски, ущерб для местного рыболовства был оценен суммами в сотни миллионов долларов, выплаченных в виде компенсаций по судебным постановлениям в США за невозможность вести лов рыбы из-за сильного нефтяного загрязнения [NAS, 2003].



Рис. 4.3.3.4.4. Методическая схема для оценки и прогноза экологических последствий в ситуациях нефтяных разливов в море [Патин, 2009].

Известны примеры значительных потерь для морской аквакультуры, как это было во время нефтяных разливов в Северном море у берегов Великобритании в 1993 и 1997 гг., когда пострадали многие морские хозяйства по садковому выращиванию в прибрежной зоне рыб и беспозвоночных [Law, Kelly, 1999; Moller et al., 1999]. На **рис. 4.3.3.4.4.** приведена методическая схема для оценки и прогноза экологических последствий в ситуациях нефтяных разливов в море. Конечная цель всех мер и операций по реагированию на разливы вполне очевидна – максимально снизить экологические и экономические ущербы при минимально возможном нарушении природных систем и их способности восстанавливаться после нефтяного стресса.

ТОКСИЧЕСКИЕ И ПОРОГОВЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Известные публикации по проблемам морской экотоксикологии нефти, в том числе работы, учитывающие специфику арктических условий [Baker et al., 1990; GESAMP, 1993; Page et al., 1999; Serigstad, 1999; Anderson, Zitko, 2000; АМАР, 2004; Lawrence, Hemingway, 2003], иллюстрируют весьма широкие диапазоны токсических и пороговых концентраций ПАУ и АУВ для исследованных групп морской биоты. Это отражает, несомненно, не только разнообразие условий и методик токсикологических исследований, но и видовые особенности реагирования гидробионтов на нефть, установленные как в экспериментах, так и по результатам полевых наблюдений в районах интенсивного нефтяного загрязнения, включая ситуации нефтяных разливов [Патин, 1997; 2001].

Другой вывод, который следует из всей совокупности известных данных, состоит в том, что большинство исследованных видов рыб и беспозвоночных проявляют повышенную чувствительность к действию нефти на ранних стадиях их развития. Токсические концентрации (вызывающие гибель организма или необратимые нарушения его жизненно важных функций) для эмбрионов, личинок и молоди морских организмов обычно существенно ниже, чем для взрослых особей, и могут достигать минимальных уровней порядка 10^{-2} мг/л при достаточно длительном (хроническом) воздействии растворенных углеводородов нефти. Эти же уровни обычно перекрываются пороговыми концентрациями, которые вызывают поведенческие, физиолого-биохимические и некоторые другие нарушения обратимого характера, не приводящие, как правило, к гибели организма. В частности для икры, личинок и молоди

промысловых рыб Баренцева моря (треска, сельдь, мойва, сайка, макрель) были установлены заметные признаки интоксикации в присутствии растворимой в воде фракции сырой нефти (в основном низкомолекулярные ароматические соединения) в диапазоне концентраций от 0,02 до 0,30 мг/л за 1–6 недель [Serigstad, 1999]. Аналогичные эффекты для взрослых рыб обычно фиксируются при концентрациях более 1 мг/л [Патин, 2001].

Вопрос о безопасных (недействующих) уровнях содержания нефтяных УВ в морской среде неоднократно обсуждался в научной литературе [GESAMP, 1993; Swan et al., 1993; Dipper, Chua, 1997; ICES, 1998; AMAP, 1998; Patin, 1999; Holdway, 2002; NAS, 2003]. Единства мнений по данному вопросу до сих пор нет, однако большинство известных данных позволяет утверждать, что верхняя граница безопасных для морской биоты уровней хронического содержания нефтяных УВ (преимущественно суммы ПАУ) в поверхностных морских водах лежит в пределах 10^{-3} – 10^{-2} мг/л. При этих уровнях биологические эффекты отсутствуют либо проявляются в форме первичных (в основном обратимых) физиолого-биохимических реакций.

Данные о токсичности нефти, аккумулированной в донных осадках, весьма ограничены и противоречивы. Выполненный ранее обзор известных данных [Патин, 1997; Patin, 1999] позволил сделать следующие выводы:

1. Острое летальное действие нефти на бентосные организмы проявляется при ее содержании в донных осадках выше 1000 мг/кг сухого осадка.
2. Сублетальные и пороговые эффекты (нарушения питания, поведения, физиолого-биохимических процессов и др.), а также патологические изменения в органах и тканях (в том числе канцерогенные проявления) возникают обычно в диапазоне концентраций от 100 до 1000 мг/кг.
3. Для наиболее токсичных компонентов и фракций нефти (особенно для ПАУ) подобные эффекты возможны при еще более низких уровнях – от 10 до 100 мг/кг.
4. Безопасные (недействующие) концентрации углеводородов нефти в верхнем слое донных осадков лежат в пределах до 10 мг/кг сухого осадка.

Полученные в последние годы результаты экспериментальных и полевых работ, в том числе в районах нефтяных разливов [Ho et al., 1999; Johnson et al., 2001; Page et al., 2001; NAS, 2003], в целом согласуются с этими выводами.

Оценка современной ситуации и прогноз последствий

Приведенное на **рис. 4.3.3.4.5a и б** интегральное (совмещенное) отображение экспериментальных эколого-токсикологических данных и фактически измеренных

уровней (диапазонов) содержания нефтяных УВ (в основном суммы ПАУ) в морской воде и донных осадках Арктики позволяет выделить (ранжировать) характерные зоны проявления токсических эффектов в различных ситуациях нефтяного загрязнения морской среды.

Зона недействующих (безвредных для биоты) концентраций нефти расположена ниже уровня 10^{-3} мг/л (рис. 4.3.3.4.5а). Она охватывает удаленные от берегов пелагические области Арктического бассейна, где нет оснований ожидать и практически невозможно зарегистрировать какие-либо биологические эффекты в условиях фонового (практически природного) содержания нефтяных углеводородов.

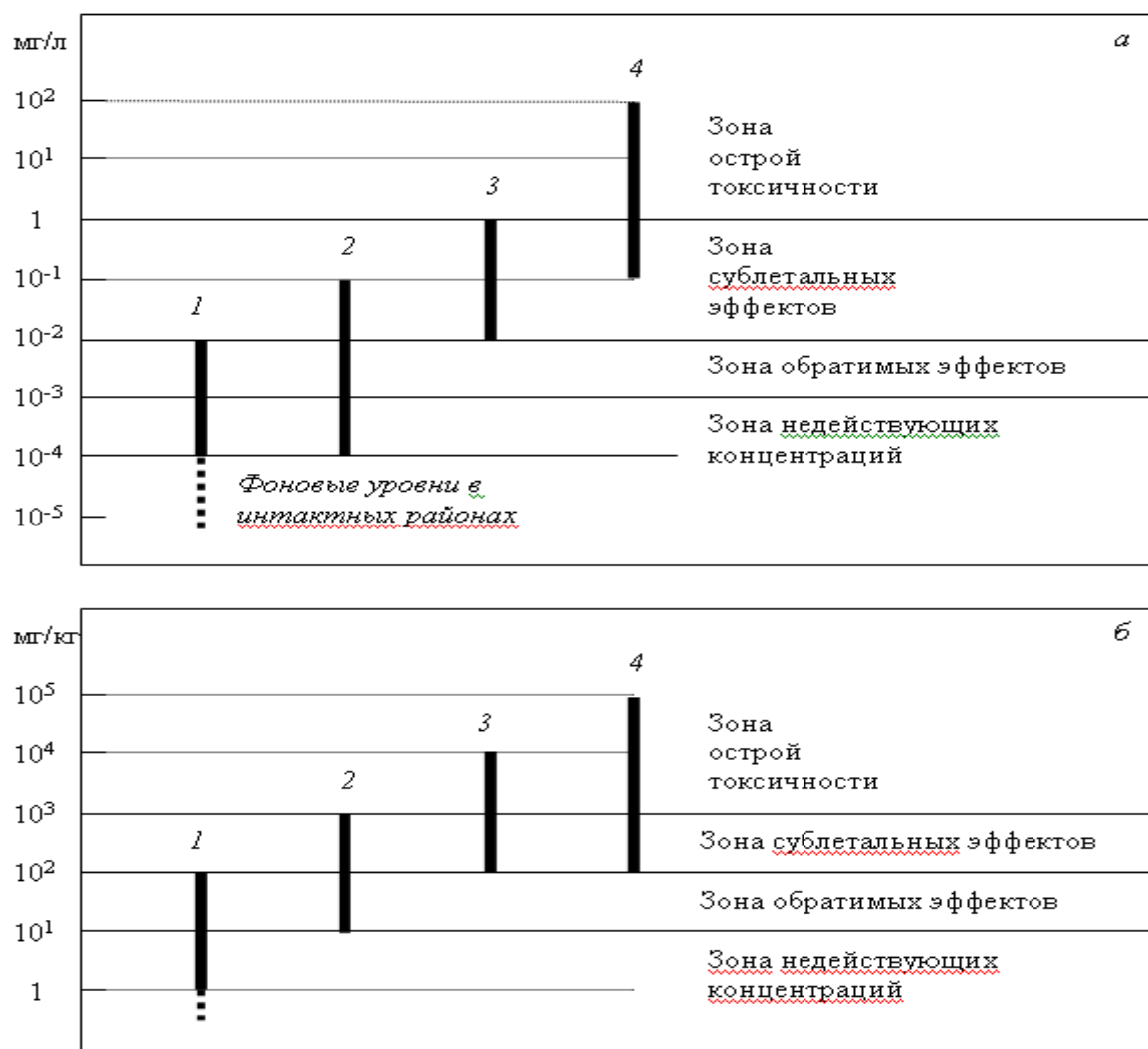


Рис. 4.3.3.4.5. Ориентировочные уровни биологического действия и диапазоны характерных концентраций нефтяных углеводородов (в основном суммы ПАУ) в морской воде (а) и донных осадках (б) Арктики: 1 – пелагиаль (открытые воды); 2 – неритические (прибрежные) воды; 3 – заливы, эстуарии, губы и др.; 4 – районы локального загрязнения. Концентрации выше 1 мг/л относятся как к растворенным, так и к диспергированным формам нахождения нефти в морской воде.

Следующая на шкале концентраций зона в диапазоне уровней 10^{-3} – 10^{-2} мг/л может быть условно названа зоной обратимых пороговых эффектов. Эта зона перекрывает относительно чистые пелагические и прибрежные области арктических морей. Здесь, как следует из рассмотренных выше токсикологических данных, возможны первичные (в основном физиолого-биохимические) реакции биоты на присутствие нефти, регистрируемые только с помощью наиболее чувствительных современных методов биоиндикации. Однако эти реакции компенсируются на клеточном и организменном уровнях и не влекут за собой какие-либо выраженные экологические перестройки (модификации), которые обычно невозможно обнаружить на фоне природной изменчивости морских популяций и сообществ.

Эту зону логично рассматривать как промежуточную между верхней границей недействующих концентраций и зоной сублетальных эффектов. Именно здесь – в пределах от 10^{-3} до 10^{-2} мг/л, скорее всего, следует искать величины допустимых концентраций нефтяных УВ в морской воде. В России норматив предельно-допустимой концентрации (ПДК) растворенных нефтепродуктов в морской воде равный 0,05 мг/л был установлен около 40 лет тому назад по результатам экспериментов с пресноводными организмами и затем распространен на морскую среду.

Еще выше по шкале концентраций расположены зоны проявления сублетальных и летальных эффектов в диапазонах соответственно 10^{-2} –1 мг/л и выше 1 мг/л. Такие уровни характерны для заливов, приустьевых акваторий, портов, гаваней, а также для районов и ситуаций сильного нефтяного загрязнения, включая нефтяные разливы.

Аналогичным образом и на основе известных данных о содержании и токсичности нефтяных УВ в донных отложениях на **рис. 4.3.3.4.5б** нанесены ориентировочные границы всей гаммы переходов от недействующих к летальным концентрациям нефти в донных осадках на основе фактических и наиболее характерных уровней нефтяного загрязнения морского дна арктических морей.

Таким образом из данных **рисунка 4.3.3.4.5**, следует, что вся пелагиаль морей Арктики и основная часть прибрежных вод находятся в области безвредных концентраций нефти. Сублетальные эффекты (снижение скорости роста, размножения и др.) и острая нефтяная интоксикация могут проявляться только в ограниченных участках прибрежной зоны, где имеется сильное и хроническое локальное загрязнение (нефтяные терминалы, порты и др.). Этот вывод подкрепляется всем массивом известных (в том числе приведенных в главе **4.3.3.3**) данных о нефтяном загрязнении северных морей России.

Уязвимость Арктических экосистем. Большие Морские Экосистемы. Экологически значимые и нуждающиеся в сохранении популяции

Уязвимость экосистемы к антропогенному воздействию была подробно рассмотрена на примере Баренцева моря, акватория которого в теплые и холодные годы классифицируется методом естественных границ (рисунки 4.3.3.4.6; 4.3.3.4.7). В результате классификации цифровых оценочных данных было выделено 5 таксонов - классов уязвимости, которые, на взгляд авторов [Новиков, Плотичина, 2003] достаточно адекватно отражающих реальную дифференциацию акватории Баренцева моря. По уязвимости к антропогенному прессу эти таксоны расположены в следующей градации по убыванию суммы баллов: 1) особо уязвимые (высший биологический статус); 2) весьма уязвимые (высокий статус); 3) умеренно уязвимые (средний статус); 4) малоуязвимые (низкий статус) и 5) прочие (низший статус). Любые нефтегазозаботки в районах, обладающих статусом особо уязвимых, крайне нежелательны, так как в случае возникновения здесь внештатных ситуаций (аварии и т.п.) может быть нанесен непоправимый ущерб экосистеме моря в целом и важнейшим видам биоресурсов в частности. В районах, обозначенных как весьма уязвимые, ущерб наносится, прежде всего, биоресурсам (рыболовству), что может привести к серьезным экономическим потерям.

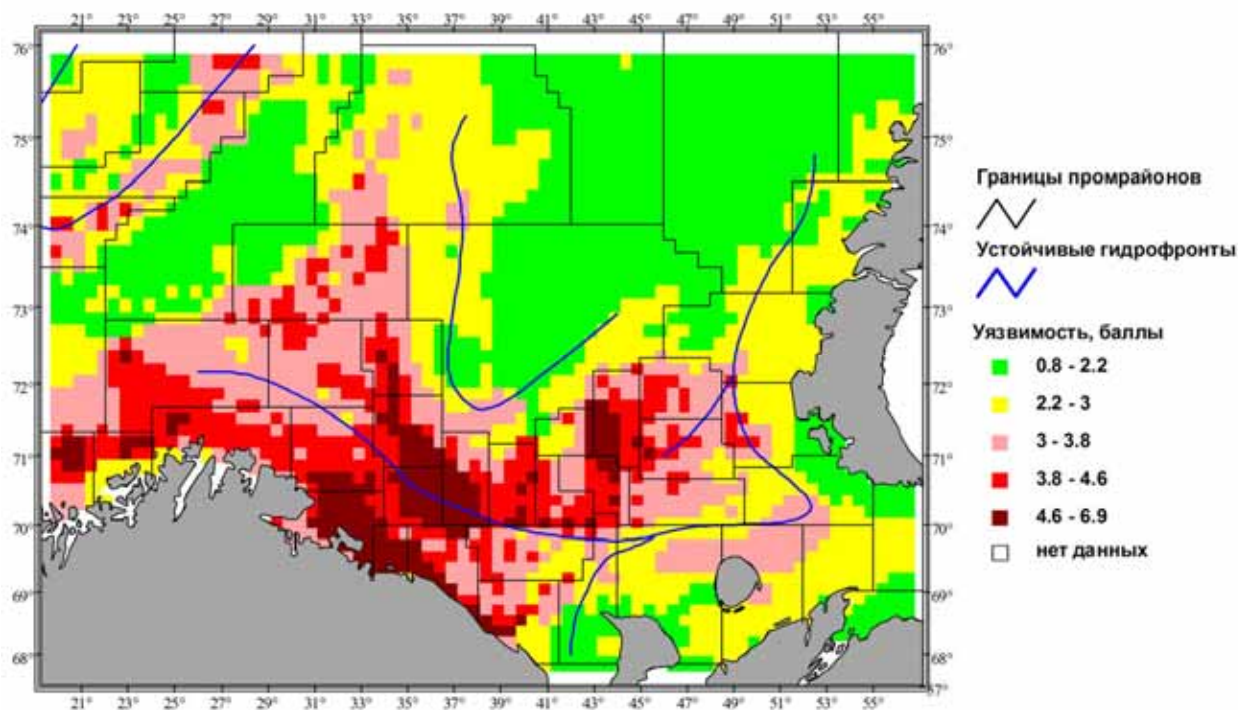


Рис. 4.3.3.4.6. Карта оценки уязвимости акватории Баренцева моря (теплые года), построенная на основе интегрального показателя [Новиков, Плотичина, 2003].

Эксплуатация минеральных ресурсов шельфа здесь возможна (но не желательна) только под жестким контролем соответствующих органов и реализацией комплекса превентивных мер, компенсирующих неизбежные потери в рыбохозяйственной сфере. Деятельность добывающих организаций в остальных районах Баренцева моря может осуществляться без дополнительных ограничений, при условии неукоснительного соблюдения всех соответствующих правил и нормативных актов, установленных действующим законодательством РФ [Новиков, Плотицына, 2003].

При оформлении картограмм для окраски таксонов (оценочных классов) использовали известный "принцип светофора": для неблагоприятных сочетаний применяли красные цвета, для благоприятных – зеленый, для промежуточных – желтый (рисунки 4.3.3.4.6; 4.3.3.4.7).

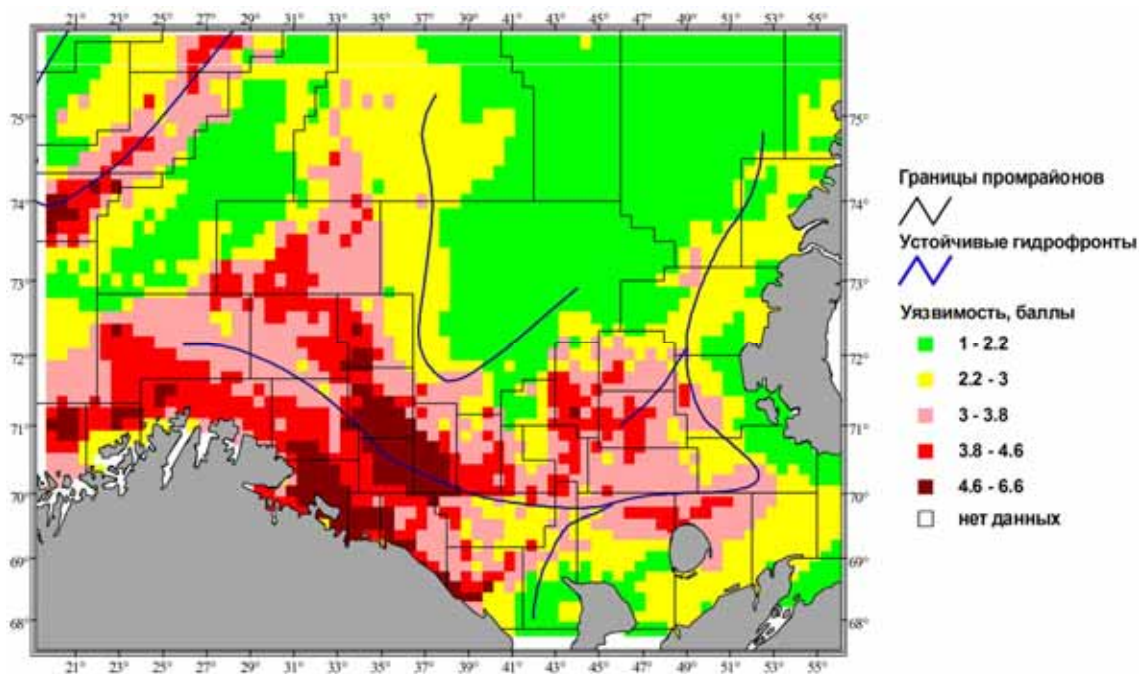


Рис. 4.3.3.4.7. Карта оценки уязвимости акватории Баренцева моря (холодные годы), построенная на основе интегрального показателя [Новиков, Плотицына, 2003].

Из анализа представленных оценочных картограмм Баренцева моря видно, что зоны повышенных скоплений биомассы приурочены к положению основных устойчивых фронтальных зон и, в частности – к холимной фронтальной зоне, это вполне закономерно с позиций действия, так называемого краевого, или приграничного эффекта (эффекта экотона). Наиболее уязвимым с рыбохозяйственных позиций представляется район, располагающийся примерно между 35-40° в.д. и 70-71° с.ш. - промрайоны: Северный склон Мурманского мелководья, склоны Мурманской банки. Высший статус этого региона формируется значительным скоплением биоресурсов, даже на фоне

снижающего уязвимость действия сильных течений и относительно высоких глубин. (Новиков, Плотицына 2003)

Еще один вариант определения зон чувствительности предлагают Погребов В.Б. и Пузаченко А.Ю. [Погребов, Пузаченко, 2003]. Они рассматривают классификацию по сезонной динамике уязвимости к разливам нефти и выделяют три типа акваторий. Южную часть Баренцева моря они относят к первому типу сезонной динамики уязвимости (снижение уязвимости в ряду весна \geq лето $>$ осень \geq зима). Наиболее уязвимы к нефтяным разливам мелководья, прилегающие к материку, островам и подводным поднятиям (банкам), приустьевые взморья, вершины губ и заливов [Погребов, Пузаченко, 2003].

Другой подход к определению зон чувствительности предлагает Всемирный фонд дикой природы (WWF): были построены карты, на которых показаны наиболее важные и уязвимые районы обитания определенных видов животных [Баренцево море..., 2003].

Чувствительность Баренцева моря по компонентам экосистемы

Фитопланктон. Главным источником опасности является изменение физических и химических параметров среды в ходе разработки и освоения нефтяных и газовых месторождений. При производстве работ на морскую среду и, прежде всего, на биоту будут воздействовать следующие процессы:

- сбросы бурового шлама и взмучивание донных осадков при монтаже подводного оборудования (увеличение мутности вод);
- возможные утечки горюче-смазочных материалов, газа, газоконденсата, метанола, жидкостей при бурении, вызывающие химическое загрязнение вод;
- сброс бытовых сточных вод;
- разностороннее воздействие УВ на гидробионты;
- локальное повышение температуры с началом ввода в действие систем охлаждения буровых и энергетических установок.

Кроме того, велика вероятность возникновения аварийных ситуаций. В этом случае наибольшую экологическую опасность будут представлять крупномасштабные разливы газоконденсата, метанола (или моноэтиленгликоля) и сжиженного природного газа [Научно-методические..., 1997].

Непосредственно планктонные сообщества будут испытывать на себе влияние следующих факторов:

- 1) эвтрофирование вод в результате сброса бытовых отходов;
- 2) загрязнение акватории нефтепродуктами;

- 3) сброс грунта в море при бурении;
- 4) попадание в воду буровых растворов;
- 5) водозабор.

Мозаичность пространственного распределения микроводорослей по акватории ограничивает негативное воздействие на микрофитопланктон районами максимальной концентрации и активного функционирования сообщества. В первую очередь это прибрежные участки акватории с максимальными количественными характеристиками и видовым разнообразием пелагического фитоценоза, а также высокопродуктивные участки в области Мурманской возвышенности, Гусиного и Северо-Канинского плато [Савинов, Бобров, 1990].

Продолжительность вегетационного периода фитопланктона на юге Баренцева моря составляет 240-250 суток, из них на период активной вегетации (биологическая весна) приходится около 90 (апрель - июнь). Именно этот период и является временем максимального риска для фитопланктонного сообщества.

Зоопланктон наиболее чувствителен к негативному антропогенному воздействию в прибрежной зоне. При этом наибольший отрицательный эффект для сообщества будет иметь место в периоды, когда наблюдается наибольшая скорость продукционных процессов, формируется наибольшая биомасса зоопланктона. Соответственно, весенне-летний период характеризуется повышенной чувствительностью зоопланктонных гидробионтов к антропогенному воздействию.

Для *макрофитобентос* зоной особой чувствительности является литораль и сублитораль. В настоящее время водоросли-макрофиты испытывают влияние абиотических факторов (интенсивная гидродинамика, отсутствие необходимого для интенсивного развития субстрата и т.д.). Возможное антропогенное воздействие при планируемой хозяйственной деятельности усилит неблагоприятное влияние имеющихся абиотических факторов.

Для *зообентоса* зоной особой чувствительности следует считать прибрежную зону, где находятся поселения редких, охраняемых и хозяйственно-ценных видов. Например, популяция промыслового моллюска – исландского гребешка (*Clamys islandica*), промысловая группировка интродуцированного в Баренцево море камчатского краба *Paralithodes camtschaticus*, личинки северной креветки *Pandalus borealis*, поселения мидии съедобной – *Mytilus edulis*. В непосредственной близости от берега на расстоянии не более 10 миль располагаются сообщества с доминированием редких тепловодных форм, таких как ежи *Echinus esculentus* и *Brisaster fragilis*.

Зоной особой чувствительности при аварийных ситуациях следует считать прибрежную зону, где находятся поселения редких, охраняемых и хозяйственно-ценных видов. Прибрежная зона Баренцева моря с сетью губ и заливов характеризуется высокой биопродукционной емкостью. В этой зоне сосредоточены значительные биоресурсы донных беспозвоночных. Кроме того, велика роль побережья как зоны размножения, оседания и обитания молоди большинства гидробионтов, в том числе хозяйственно-ценных промысловых видов - камчатского краба, северной креветки, мидии, морского гребешка. Функционирование популяций камчатского краба неразрывно связано с прибрежным районом для его нереста и подращивания молоди, и его видоизменение (уничтожение эпифауны в результате донных или иных работ в прибрежной зоне) губительно для популяций взрослых животных.

Фауна прибрежной зоны изучена фрагментарно. Имеющиеся сведения о зообентосе свидетельствуют о довольно высоком уровне биоразнообразия в пределах данного местообитания. Многочисленны полихеты, моллюски, иглокожие, которые зачастую являются определяющими по численности и биомассе. Эти группы животных являются кормовыми объектами для многих видов рыб и крупных ракообразных, в частности камчатского краба, который имеет в этом районе наиболее плотные поселения.

Наиболее важные и уязвимые районы обитания донных организмов приведены на рис. 4.3.3.4.8. Это холодноводные коралловые рифы, участки с высоким видовым разнообразием и/или биомассой свыше 500 г на м², а также населенные сообщества с уникальными для региона чертами.

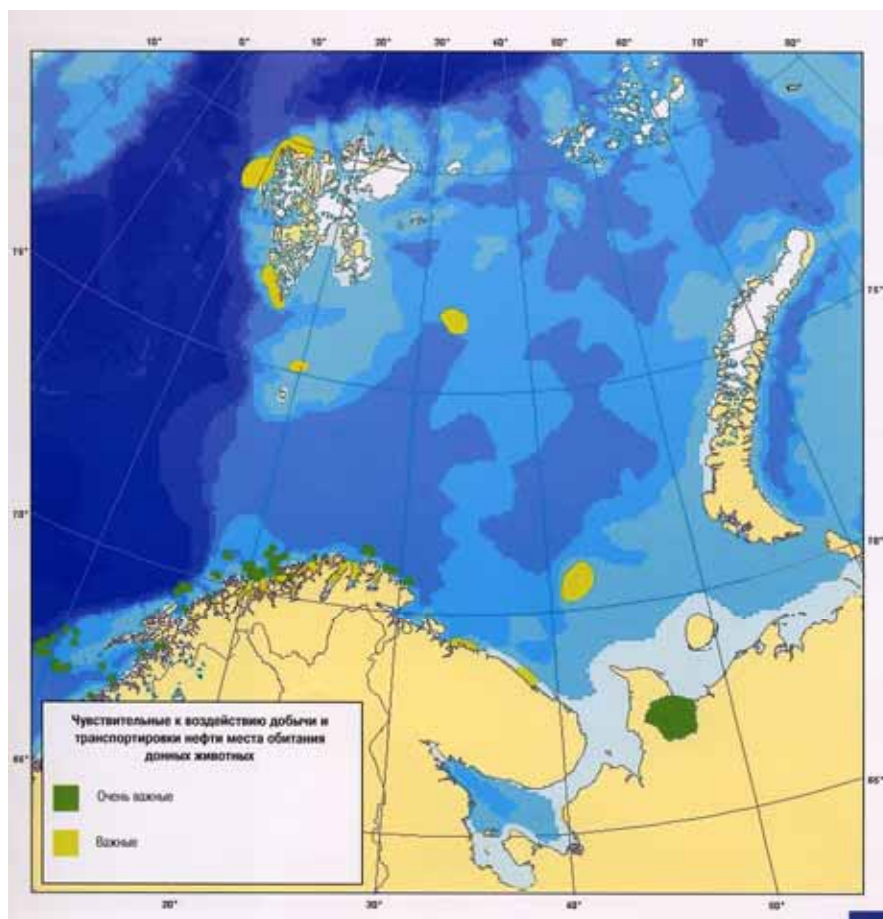


Рис. 4.3.3.4.8. Места обитания донных животных в Баренцевом море, чувствительные к воздействию добычи и транспортировки нефти [Баренцево море..., 2003]

Для ихтиофауны зонами особой чувствительности можно считать прибрежную часть, где находятся основные места воспроизводства местных и мигрирующих видов рыб. Сюда можно отнести и районы нерестилищ донных видов рыб – важнейшей составляющей в формировании продуктивности южной части Баренцева моря. Эти же районы будут наиболее уязвимы при аварийных ситуациях. Особенно важные и восприимчивые к антропогенному загрязнению районы нереста и «детские сады» важнейших промысловых рыб Баренцева моря – мойвы, сельди, трески и пикши, а также сайки, или полярной тресочки показаны на рис. 4.3.3.4.9. Выбор этих мест связан с тем, что именно эти стадии жизненного цикла наиболее уязвимы при нефтяном загрязнении.

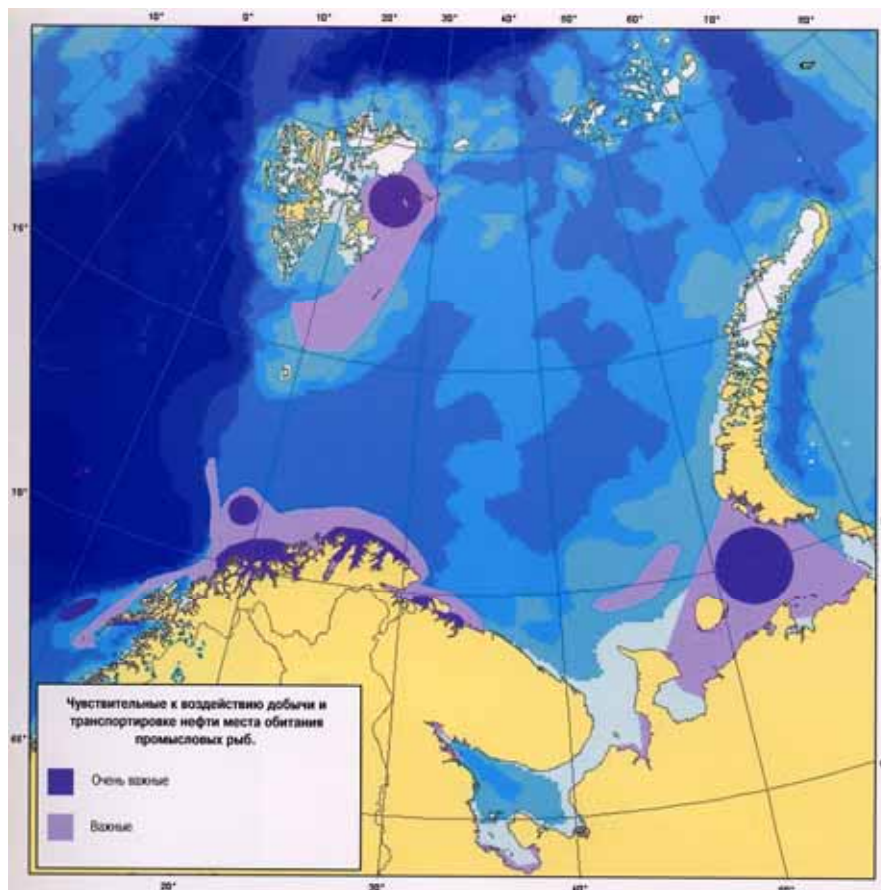


Рис. 4.3.3.4.9. Места обитания промысловых рыб в Баренцевом море, чувствительные к воздействию добычи и транспортировке нефти [Баренцево море..., 2003]

Для *морских и водоплавающих птиц*, наибольшая уязвимость приурочена к центральным районам моря, так как в отдельные весенние сезоны здесь проходит ледовая кромка. В результате в этом районе происходит концентрация крупных скоплений мигрантов (уязвимых для углеводородного загрязнения – кайр и люриков). Поэтому центральную часть моря можно рассматривать как зону особого значения для сохранения морской орнитофауны (Краснов и др., 2004).

Губы мурманского побережья в зимний и летний период имеют важное значение для обитания морских уток. Зимой здесь концентрируются морские утки западносибирских популяций, а летом подрастают выводки обыкновенной гаги. При загрязненности этих районов снизится выживаемость птенцов обыкновенной гаги и через несколько лет ее численность должна неизбежно сократиться.

Несомненно, к зонам особой чувствительности относятся акватории, прилегающие к крупнейшим на побережье Мурмана архипелагам: Айновым, Гавриловским и Семи островам. Все они, включая прилегающие акватории, входят в состав Кандалакшского государственного природного заповедника. Такое же значение

имеют прибрежные акватории Мурмана, прилегающие к птичьим базарам мыса Городецкий, мыса Крутик и губы Дворовой, не включенные на сегодняшний день в состав особо охраняемых природных территорий (ООПТ).

В юго-восточной части Баренцева моря к зонам особой чувствительности следует отнести акватории мелководий у южного побережья о-ва Колгуев, западного побережья о-ва Вайгач, обширные мелководья западнее о-ва Долгий, побережье Югорского полуострова, побережье южной оконечности Новой Земли и северо-западную часть акватории Печорского моря.

Карта на рис. 4.3.3.4.9 показывает важные колонии морских птиц с численностью более 25 тысяч гнездящихся пар, а также важные районы линьки и откорма. Концентрация большого количества птиц на этих участках делает их особенно чувствительными к острому воздействию разливов нефти и хроническому влиянию частых утечек нефтепродуктов. Особенно важен гнездовой период, когда разлив нефти может привести к массовой гибели, как взрослых птиц, так и птенцов. Показан также ряд районов, где образуются зимовальные скопления птиц.

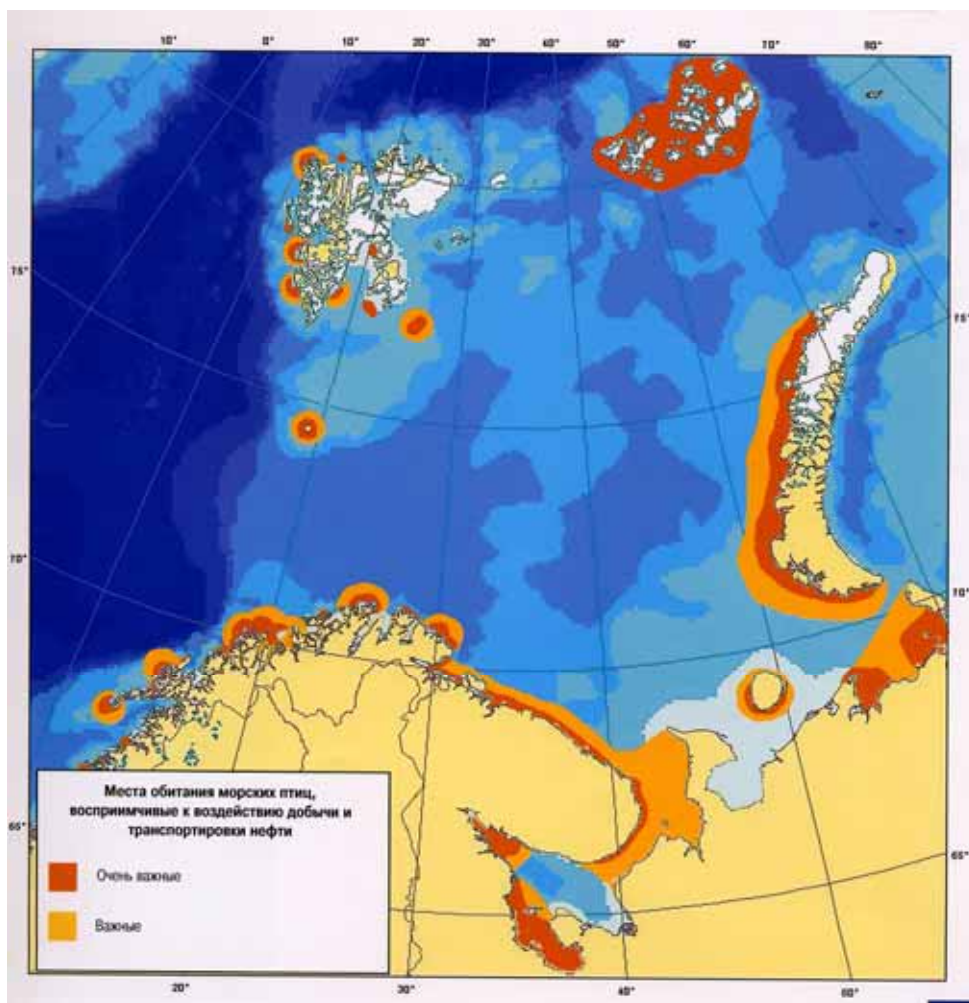


Рис. 4.3.3.4.10. Места обитания морских птиц в Баренцевом море, восприимчивые к воздействию добычи и транспортировки нефти (Баренцево море..., 2003)

Места обитания *морских млекопитающих* (рис. 4.3.3.4.10) становятся наиболее уязвимыми к воздействию нефтяного загрязнения, особенно в периоды размножения, когда животные образуют на берегу залежки, как, например, залежки моржей, объединяющие сотни особей.

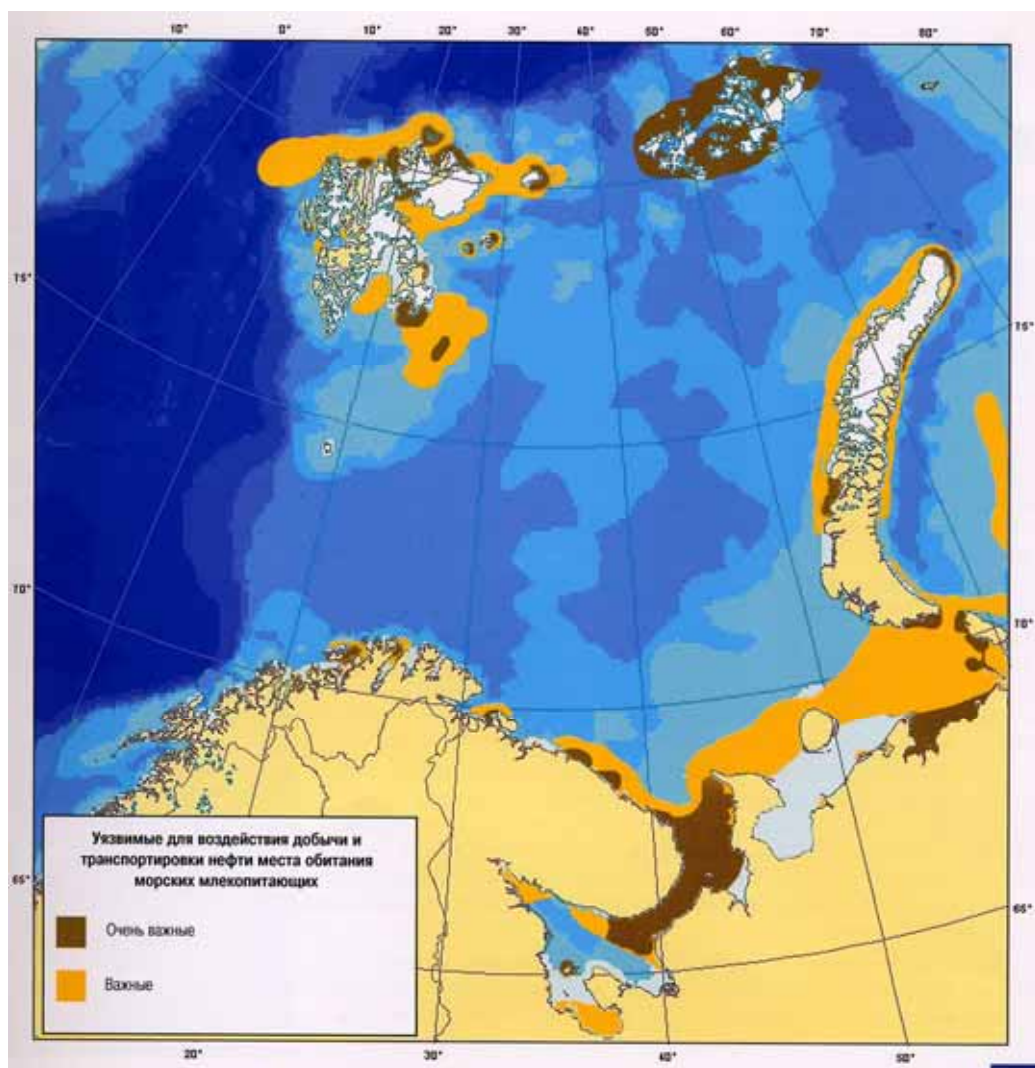


Рис. 4.3.3.4.11. Места обитания морских млекопитающих в Баренцевом море, уязвимые для воздействия добычи и транспортировки нефти [Баренцево море..., 2003]

Итоговая (комплексная) карта, на которой выделены особо важные по биоразнообразию и чувствительности к нефтяному загрязнению участки экосистемы Баренцева моря и сопредельных морей составлена Всемирным фондом дикой природы [Баренцево море..., 2003] (рис. 4.3.3.4.12). Она получена наложением карт по донной

фауне, рыбам, морским птицам и млекопитающим (рис. 4.3.3.4.8 - 4.3.3.4.11). На всех этих картах выделены важные и особо важные участки, которым приписаны, соответственно, баллы 1 и 2. При наложении карт баллы суммируются по каждому одноградусному квадрату координатной сетки, и по сумме баллов определяются участки общей значимости и высокой уязвимости биологического разнообразия. Максимальная сумма баллов по четырем группам оценок может составить $2+2+2+2=8$. В результате выделяются три группы районов – повышенного (сумма баллов 2), высокого (сумма баллов 3-5) и очень высокого биологического разнообразия (сумма баллов выше 6).

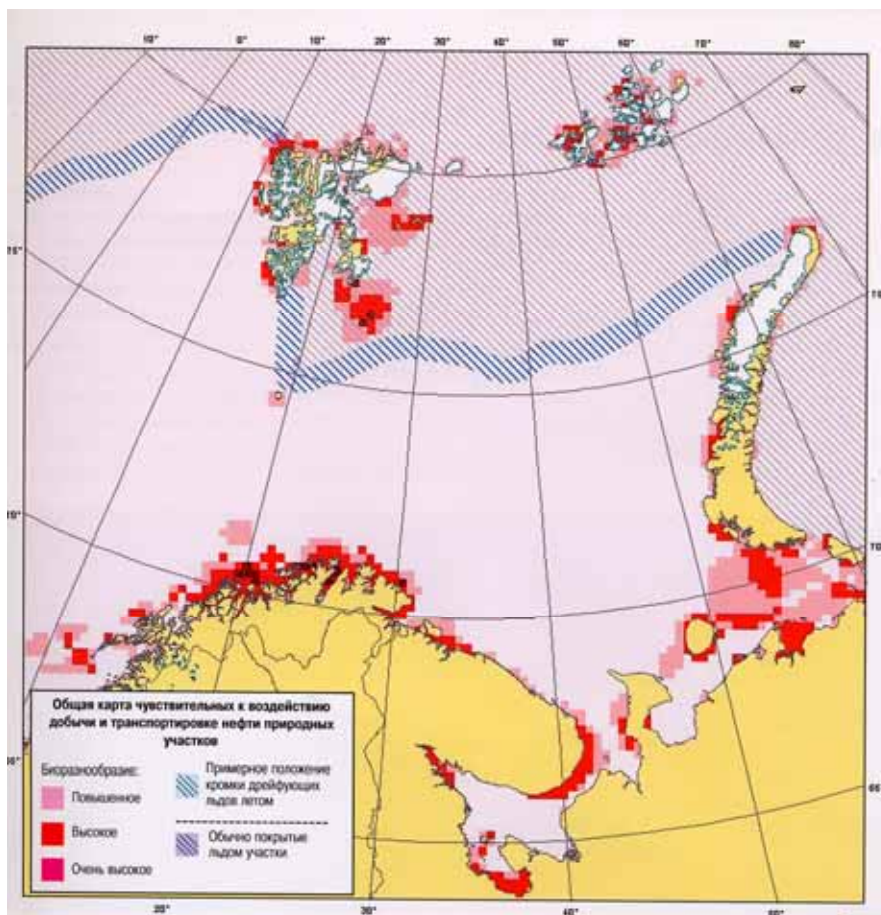


Рис. 4.3.3.4.12 Общая карта чувствительных к воздействию добычи и транспортировке нефти природных участков Баренцева моря [Баренцево море..., 2003]

Таким образом, на основе предварительного анализа различных подходов к выделению зон особой чувствительности экосистемы Баренцева моря в районе возможного воздействия при освоении ШГКМ, можно выделить две зоны наибольшей экологической чувствительности:

I - Прибрежные акватории шириной несколько десятков километров (40 – 50 км) от берега;

II - Районы халимной фронтальной зоны шириной до 100 км в районе 70° – 71° с.ш.

4.3.3.5. ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

Разведка, добыча и любые виды транспортировки нефти представляют собой риск загрязнения арктической среды. Международный опыт мероприятий по ликвидации последствий показывает, что в арктических условиях только 10-15 % нефти удается собрать и утилизировать [Бамбуляк, Францен, 2005, 2009]. Наиболее опасным источником нефтяного загрязнения является транспортировка нефти и нефтепродуктов.

Прогноз на основе мировой статистики аварий для конца XX века показал, что диапазон максимально возможных суммарных объемов нефтяных разливов при всех видах промысловой и транспортной деятельности по проектам освоения нефтегазовых месторождений в Баренцевом, Карском и Печорском морях лежит в пределах от 7 тыс. до 70 тыс.т., при общей планируемой добыче к 2020 г. около 700 млн.т. При другом варианте расчетов (по мировым статистическим данным для отдельных объектов и видов деятельности) потери нефти при ее добыче и транспортировке в рамках российских арктических проектов не будут превышать 2400 тыс.т. Наибольшие потери нефти (более 40%) прогнозируются при авариях нефтеналивных танкеров, тогда как утечки при буровых и промысловых работах на платформах будут минимальными (менее 1%).

Вероятность нефтяных разливов на шельфе арктических морей сильно варьирует в зависимости от вида деятельности и объема разлива. По расчетным данным, пределы вероятности (частоты) возможных аварийных разливов лежат в диапазоне от 10^{-2} /год до 10^{-5} /год. Наибольший риск аварий в морях Западной Арктики связан с уже осуществляемыми и планируемыми танкерными перевозками нефти. Вероятность катастрофических инцидентов с разливом более 5 тыс. т нефти составляет около 10^{-3} /год, что соответствует примерно одному катастрофическому разливу за 1000 лет.

В зависимости от типа разлива и конкретных условий в прибрежной зоне Арктики масштаб негативных последствий может изменяться от локального до субрегионального. Главные последствия загрязнений - образование масляной пленки на поверхности моря, оседание бурового раствора и тяжелых фракций нефти на дно и, как результат, гибель донной растительности. Экологические эффекты будут проявляться также в форме хронических, обратимых или слабо обратимых стрессов для популяций морских птиц, млекопитающих и донных сообществ в морской прибрежной зоне и на берегу. Их восстановление может происходить за период от одного сезона до нескольких лет.

Наиболее серьезные и долговременные экологические нарушения будут возникать в случаях соприкосновения нефтяных разливов с берегом. При переходе от открытых каменистых берегов к песчано-гравийным пляжам и закрытым бухтам устойчивость нефти и ее вредное воздействие на прибрежные биоценозы резко возрастает.

Обобщение имеющихся данных по состоянию нефтяного загрязнения в арктических морях (их источниках и масштабов) установило, что в последние годы наметился устойчивый тренд уменьшения поступлений УВ из антропогенных источников за счет снижения сбросов промывочных и балластных вод и аварийных ситуаций. При оценке содержания н-алканов (фракция алифатических углеводородов) и ПАУ в различных звеньях экосистемы Арктики было установлено, что при их суммарном поступлении 10570 т, основное количество - 79% (8360 т) поступает при естественном (природном) просачивании углеводородов из осадочной толщи. На долю аварийных разливов приходится менее 6% (640 т), а нефтяной промышленности – 0.9% (91т), 2.3% (243 т) поступает не из промышленных нефтяных источников.

Ледовый покров на всех стадиях его образования сильно замедляет процессы выветривания нефти, способствует образованию устойчивых эмульсий, аккумулирует нефть в значительных количествах и полностью блокирует ее перенос под слоем льда. Установлены особенности аккумуляции углеводородов снегом и льдами в импактных и фоновых акваториях Арктики (прибрежные районы Белого моря, северная часть Баренцева моря, СЛО - поднятие Менделеева). Показано, что снежный покров обладает свойствами, делающими его удобным индикатором состояния экосистемы, так как выступает в качестве «планшета», который сорбирует «свежее» загрязнение не только атмосферных осадков и атмосферного воздуха, но и загрязнений, поступающих из воды. Лед, как насос, концентрирует углеводороды из снега и воды. Поэтому увеличение концентраций углеводородов в импактных районах происходит в снеге и в верхней части льдов, а в фоновых районах на границе лед–вода. В естественных условиях на границе вода-лед происходит развитие ледовых водорослей способствующих образованию автохтонного ОВ и в том числе УВ биогенного происхождения. Концентрации органического углерода и взвеси на нижней поверхности льдов весной сравнимы с таковыми в высокопродуктивных водах и в районах апвеллингов. Влияние прикромочного цветения льда на биопродуктивность арктического бассейна усиливается тем обстоятельством, что в отличие от фитопланктона открытого моря оно продолжается в течение всего светового периода. На распределение УВ в толще льда оказывает влияние не столько его возраст, но и условия его образования и дрейфа.

Анализ уровней УВ (содержание и состав алифатических углеводородов и ПАУ) в водах и донных осадках Карского, Баренцева, Белого и др. морей показало, что современная экологическая ситуация в арктических морях России отличается большим разнообразием условий и факторов антропогенного воздействия. Повышенные уровни нефтяного загрязнения характерны для мелководной прибрежной зоны вблизи городов портов гаваней. Загрязнения, выносимы реками, оседают в районе маргинального фильтра. По мере удаления от таких районов в сторону открытого моря количество загрязняющих веществ уменьшается до величин, регистрация которых становится невозможной на фоне естественной динамики природных процессов.

Существующее ранее мнение о том, что нефтяное загрязнение представляет глобальную экологическую угрозу для морской среды и биоресурсов, особенно в Арктическом бассейне, не подкрепляется всей совокупностью имеющихся сейчас научных данных и наблюдений. Это следует из результатов исследования УВ в арктических морях. Согласно данным главы 4.3.3.3., концентрации нефтяных УВ и ПАУ в морской среде Арктики относительно низкие, и не могут быть причиной заметных нарушений в биоте арктических морей. Начиная с 1990 г., не произошло значительных изменений в концентрациях и составе УВ в донных осадках. Региональный уровень незамещенных ПАУ, а в их составе количество пирогенных и нефтяных соединений в донных осадках уменьшается к востоку в последовательности: Баренцево море > Печерское море > Карское море > море Лаптевых. В распределении УВ в Арктике естественные факторы доминируют над антропогенными. Главные закономерности распределения УВ определяются природными процессами, а не человеком.

Верхняя граница безопасных для морской биоты хронических концентраций нефтяных УВ (преимущественно суммы ПАУ) в поверхностных морских водах лежит в пределах 10^{-3} – 10^{-2} мг/л. При этих уровнях биологические эффекты отсутствуют либо проявляются в форме первичных (в основном обратимых) физиолого-биохимических реакций.

К числу компонентов прибрежной экосистемы, которые отличаются повышенной чувствительностью к нефтяным разливам, относятся районы скопления птиц и млекопитающих, прибрежные лагуны, приустьевые участки рек, низинные берега и полузамкнутые отмели, а также нерестилища и места нагула рыб в прибрежной зоне. Эти природные объекты должны быть обеспечены приоритетной защитой при планировании мероприятий по ликвидации нефтяных разливов.

Нарушения рыбных и других промысловых ресурсов Арктики (снижение запасов и уловов) в результате нефтяных разливов не могут быть различимы на фоне

высокой природной смертности, сильной флюктуации популяционных параметров и влияния промысла. Значительные экономические потери и ущербы для рыбного хозяйства в результате аварийных разливов нефти возникают в основном за счет прекращения рыболовства во время разливов и утраты товарных качеств объектов промысла, а также из-за ухудшения условий для выращивания морских организмов в прибрежных районах.

Негативные последствия нефтяных разливов для запасов и уловов морских промысловых биоресурсов, как правило, практически невозможно обнаружить, поскольку они не выходят за пределы природной флюктуации популяционных параметров и динамики промысловых изъятий.

Из мирового опыта следует, что эффективное реагирование на нефтяные разливы в морях Российской Арктики должно включать в себя следующие ключевые положения и принципы:

- приоритет превентивных мер для исключения нефтяного загрязнения на начальных этапах инцидентов;
- необходимость быстрых и эффективных действий для снижения тяжести возможных последствий в случае аварийных разливов;
- обязательность планирования и координации действий по ликвидации разливов на местном, региональном и национальном уровнях;
- создание региональной службы и центров для быстрого и эффективного реагирования в случае крупных нефтяных разливов в Арктике.

В плане научного обеспечения эффективности борьбы с разливами нефти следует предусмотреть картографирование берегов и прибрежной зоны арктических морей России по степени экологической уязвимости. К первоочередным мерам федерального уровня следует отнести:

- подготовку и принятие федерального закона «О защите морей Российской Федерации от нефтяного загрязнения» по аналогии с подобными законами, принятыми в США, Норвегии и других странах;
- создание Фонда по предотвращению, контролю и борьбе с нефтяными разливами (за счет нефтяных компаний, ведущих разработки на российском шельфе), как это принято в ряде стран.

4.3.3.6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Начальные извлекаемые ресурсы нефти и газа континентального шельфа России, в пересчете на нефть, сейчас оцениваются в диапазоне от 90 до 100 млрд. тонн, что соответствует 20-25% общемировых запасов углеводородов (УВ). Моря арктического континентального шельфа содержат в своих недрах основную (почти 80%) долю начальных суммарных ресурсов УВ всего российского шельфа.

Несмотря на многочисленные работы по оценке влияния нефтяных загрязняющих веществ на экосистемы арктических морей в настоящее время нет единого мнения по этой проблеме. В документах международного экологического мониторинга состояния морей Арктики отмечается, с одной стороны, «относительная чистота арктической среды» по сравнению с другими регионами мира и, с другой стороны, «острые локальные и региональные проблемы», связанные с освоением нефтегазовых месторождений на шельфе российских морей Арктики [АМАР, 2007]. Для разработки эффективных мер по борьбе с загрязнением Арктики нефтепродуктами необходимо определить их источники, физико-химические и механические свойства, пространственное распространение и глубина проникновения нефтяных соединений.

В настоящее время наиболее реальная оценка поступления нефтяных УВ в Мировой океан - 1300 тыс. т/год (при возможном интервале от 0.47 до 8.4 млн. т/год.), из них 170 тыс. т/год – ПАУ [NAS, 2003]. В последние годы наметился устойчивый тренд уменьшения поступлений УВ; с 1973 г. (в среднем 6.1 млн. т) уменьшился в 4.7 раза. Это произошло за счет снижения сбросов промывочных и балластных вод и аварийных разливов, несмотря на то, что от них в значительной степени зависят ежегодные поступления. При этом 37% попадает в морскую среду при "нормальных" безаварийных ситуациях, вследствие экологического несовершенства современных технологий переработки нефти с бытовыми, речными и промышленными стоками. Основной поток поступающих таким образом загрязнений зависит от индустриализации побережья, численности населения, развития судоходства, освоенности шельфа.

Благодаря атмосферному переносу в морские воды попадает около 5% от суммарного количества УВ. В атмосфере содержится сравнительно небольшое количество загрязняющих веществ по сравнению с их суммарным содержанием в почвах, донных отложениях и воде. Однако быстрое перемещение воздуха делает его важным каналом доставки контаминатов на морскую поверхность.

Аварийные разливы, вопреки распространенному мнению, не являются главным источником нефтяного загрязнения Мирового океана. Их вклад по последним оценкам составляет от 9 до 13% от общего глобального потока нефти в морскую среду. По данным

мировой статистики аварийность танкеров дедеветом более 10 тыс. т составляет около 2.4 %, аварийность газозовов – 0.73 %. Наиболее частыми причинами аварий становятся посадки на мель и столкновения (около 75 %) и пожары грузовых емкостей [Волошин, 1987; Научно-методические..., 1997]. Риск аварий большегрузных танкеров с потенциальным объемом разлива 120 000 т очень мал и составил 1 случай в 2000 лет [Бамбуляк, Францен, 2005, 2009].

Прогноз на основе мировой статистики аварий для конца XX века показал, что диапазон максимально возможных суммарных объемов нефтяных разливов при всех видах промысловой и транспортной деятельности по проектам освоения нефтегазовых месторождений в Баренцевом, Карском и Печорском морях лежит в пределах от 7 тыс. до 70 тыс.т., при общей планируемой добыче к 2020 г. около 700 млн.т. При другом варианте расчетов (по мировым статистическим данным для отдельных объектов и видов деятельности) потери нефти при ее добыче и транспортировке в рамках российских арктических проектов не будут превышать 2400 тыс.т. Наибольшие потери нефти (более 40%) прогнозируются при авариях нефтеналивных танкеров, тогда как утечки при буровых и промысловых работах на платформах будут минимальными (менее 1%).

Вероятность нефтяных разливов на шельфе арктических морей сильно варьирует в зависимости от вида деятельности и объема разлива. По расчетным данным, пределы вероятности (частоты) возможных аварийных разливов лежат в диапазоне от 10^2 /год до 10^{-5} /год. Наибольший риск аварий в морях Западной Арктики связан с уже осуществляемыми и планируемыми танкерными перевозками нефти. Вероятность катастрофических инцидентов с разливом более 5 тыс. т нефти составляет около 10^{-3} /год, что соответствует примерно одному катастрофическому разливу за 1000 лет.

Для морей Восточной Арктики решающий вклад в суммарное поступление нефтяных УВ, принадлежит речному стоку. Это относится в первую очередь к рекам Обь и Енисей, которые отличаются максимальными объемами стока и повышенным нефтяным загрязнением. Разведка, добыча и любые виды транспортировки нефти представляют собой определенный риск загрязнения и серьезную экологическую угрозу для арктической среды. Международный опыт мероприятий по ликвидации последствий показывает, что в арктических условиях только 10-15 % нефти удастся собрать и утилизировать. Наиболее опасным источником нефтяного загрязнения является транспортировка нефти и нефтепродуктов.

УВ - неотъемлемые компоненты ОВ морских организмов. Кроме того, их образование может происходить на стадии седиментогенеза и раннего диагенеза из биогенных предшественников. В зависимости от источников различается состав УВ.

Оценить количество синтезируемых АУВ довольно сложно. В Мировом океане путем фотосинтеза ежегодно продуцируется от 3 до 12 млн. т УВ [Миронов, 1985; Пиковский, 1993]. Наиболее реальная оценка - 12 млн.т УВ в год. В основном, это УВ алифатического строения, доля ПАУ составляет 2.7 тыс т/год, а БП - 0.025 тыс. т/год [Ровинский и др., 1988]. Важно подчеркнуть, что одновременно с биосинтезом УВ с такой же интенсивностью происходят процессы разложения этой автохтонной органики. В силу этого биогенные АУВ и ПАУ, постоянно присутствующие в морской среде, не только не оказывают какого-либо вредного воздействия на морские сообщества и экосистемы, но, скорее всего, способствуют поддержанию их стабильности за счет участия в сложных процессах экологического метаболизма в море [GESAMP, 1993; АМАР, 2007].

Общим для различных нефтей является доминирование среди других компонентов (от 50 до 98%) УВ, некоторые из этих продуктов близки по составу к современным биосинтезированным УВ. Среди УВ в нефтях преобладают алифатические УВ (АУВ – нормальные и изо-алканы, нафтены) и ароматические - ПАУ. В морской среде разброс результатов определения нефтяных УВ в значительной степени определяется разнообразием применяемых методов отбора проб и их первичной обработки, а также использованием многочисленных схем экстракции УВ с широким набором органических растворителей. Методы, используемые для оценки нефтяного загрязнения различных объектов, основаны на измерении концентрации УВ. Поэтому понятие «нефтяное загрязнение» заменяется понятием «углеводородное загрязнение».

На основании данных по количеству поступающей нефти и количеству УВ в различных морских объектах, а также учитывая, что сырая нефть содержит в среднем 5.8% н-алканов и 4.7% ПАУ была сделана оценка потоков алканов и ПАУ в моря Арктики. Суммарное ежегодное поступление н-алканов и ПАУ в моря Арктики составляет 10570 т, при этом 4904 т (46.4%) поступает с суши и 53.6% - в море. Основное количество - 79% (8360 т) поступает при естественном (природном) просачивании углеводородов из осадочной толщи (85.2% с суши и 73.7 в море по 4180 т). На долю аварийных разливов приходится менее 6% (640 т), а нефтяной промышленности – 0.9% (91т), 2.3% (243 т) поступает не из промышленных нефтяных источников (табл. 4.3.3.3.1.6) [АМАР, 2007].

Биогенные углеводороды медленно синтезируются и на огромных площадях, скорость их образования соответствуют скорости утилизации. Из-за сбалансированности этого процесса алифатические и ароматические УВ не только не оказывают вредного воздействия на морскую среду, а наоборот поддерживают ее стабильность за счет участия в сложных процессах регулирования экологического метаболизма в море. Антропогенные углеводороды поступают в короткий период времени в определенные районы, что

неизбежно приводит к негативным экологическим последствиям, нарушающим их естественный круговорот в океане.

Попадая в водную среду естественных водоемов нефть и нефтепродукты подвергаются различным физико-химическим и биогеохимическим процессам. Важнейшие из них: испарение, эмульгирование, растворение, окисление, образование агрегатов, седиментация, биодegradация, включающей микробное разрушение и ассимиляцию планктонными и бентосными организмами и т.д. В результате нефтяная пленка исчезает с поверхности моря, а нефтяные агрегаты – с морских берегов. При трансформации нефти большое значение имеет температура воздуха и наличие биогенных элементов.

Ледовый покров на всех стадиях его образования сильно замедляет процессы трансформации нефти, способствует образованию устойчивых эмульсий, аккумулирует нефть в значительных количествах и полностью блокирует ее перенос под слоем льда. Трансформация нефтепродуктов в снежно-ледяном покрове определяется метеоусловиями в районе катастрофы, градиентом температуры в системе вода-лед-воздух, строением льда и свойствами самой нефти. Гидрофобные свойства алифатических УВ обуславливают преимущественное содержание их в снеге и льдах во взвешенной форме. Движение нефти в толще льда зависит от его возраста, структуры, пористости, плотности, заснеженности и других характеристик. При этом по капиллярным каналам и каналам стока может происходить как сорбция нефтепродуктов льдом, так и их фильтрация через толщу льда. При трансформации нефтяных УВ на многолетних льдах основную роль приобретают ветровые процессы, а на припайных, пористых льдах - фильтрация по капиллярам и каналам стока, обусловленная конвективно-диффузионным механизмом.

Снежный покров обладает свойствами, делающими его удобным индикатором состояния экосистемы, так как выступает в качестве «планшета», который сорбирует «свежее» загрязнение не только атмосферных осадков и атмосферного воздуха, но и загрязнений, поступающих из воды. Лед, как насос, концентрирует ОС соединения из снега и воды. Поэтому увеличение концентраций УВ в импактных районах происходит в снеге и в верхней части льдов, а в фоновых районах на границе лед—вода.

УВ могут далеко транспортироваться снегом и льдом в латеральном и вертикальном направлении. На распределение УВ в толще льда оказывает влияние не столько его возраст, но и условия его образования и дрейф.

Анализ уровней УВ (содержание и состав алифатических углеводородов и ПАУ) в водах и донных осадках Карского, Баренцева, Белого и др. морей показал, что

современная экологическая ситуация в арктических морях России отличается большим разнообразием условий и факторов антропогенного воздействия. Повышенные уровни нефтяного загрязнения характерны для мелководной прибрежной зоны вблизи городов портов гаваней. Крупная взвесь считается основным поставщиком УВ на дно в прибрежных районах и эстуарных зонах. Однако по мере осаждения в основной своей части лабильное органическое вещество биогенной и антропогенной взвеси растворяется, причем скорость выхода разных компонентов различается, т.е. идет сепарация исходного вещества по глубине [Лисицын, 2003]. В результате автохтонные и низкомолекулярные нефтяные УВ, практически, не достигают дна. Поэтому установлены существенные различия в составе УВ в фильтрационной, сепарационной взвесьях и донных осадках. В составе ПАУ донных осадков (согласно маркерам), максимальное количество пирогенных соединений установлено в районе, с максимальным их количеством во взвеси снега. Видимо, при небольших глубинах полиарены при таянии снега попадают с взвесью в донные осадки без существенных изменений (скорость осаждения превышает скорость трансформации).

Загрязнения, выносимы реками, оседают в области смешения речных вод с морскими (район маргинального фильтра [Лисицын, 2001]) за счет трансформации и выпадения как антропогенных, так и природных соединений, в основном высокомолекулярных, в частности бенз(а)пирена и других канцерогенных гомологов. По мере удаления от таких районов в сторону открытого моря количество загрязняющих веществ уменьшается до величин, регистрация которых становится невозможной на фоне естественной динамики природных процессов. Градиент концентраций АУВ в этих областях в значительной степени определяется величиной речного стока, соленостью морских, гидрологическими особенностями эстуарных зон. Поэтому загрязняющие вещества, поступающие с речным стоком, не попадают в открытые района моря.

Фоновые концентрации АУВ в донных осадках обычно не превышают 10-20 мкг/г для песчаных и 100 мкг/г для илистых отложений, при этом в составе $C_{орг}$ их доля $\leq 1\%$. Увеличение концентраций АУВ (в пересчете на сухую массу и в составе $C_{орг}$) происходит в осадках загрязненных нефтепродуктами особенно в зоне лавинной седиментации. Донные осадки Белого и Карского морей на периферии маргинальных фильтров рек характеризуются доминированием природных наиболее устойчивых высокомолекулярных АУВ (терригенных, аллохтонных). В частности в устье Северной Двины в районе о. Мудьюгский во время паводка концентрация АУВ в осадках достигала 330 мкг/г, но составляли всего 1.8% от $C_{орг}$, при этом в составе алканов преобладали терригенные компоненты. Напротив, при меньших концентрациях АУВ

(20-40 мкг/г) и высокой их доли в составе $C_{\text{орг}}$ (35.9%) маркеры указывали на их нефтяное происхождение. Следовательно, суммарная концентрация не может служить мерой загрязненности морских объектов.

Анализ приведенных результатов показывает, что, начиная с 1990 г., не произошло значительных изменений в концентрациях и составе УВ в донных осадках арктических морей. Этот вывод основан на детальном исследовании ПАУ в осадках Баренцева моря в 1990-ых и в 2000-ые годы [Dahle et al., 2008]. Уровень незамещенных ПАУ в осадках уменьшался с запада на восток в последовательности (нг/г): Баренцево море (Сальбард -2144)>Печерское море (156) > Карское море (66-129)>море Лаптевых (13-40). В этой же последовательности уменьшалось в их составе количество пирогенных и нефтяных полиаренов, то есть более высокое содержание антропогенных соединений присуще осадкам Баренцева моря. Величины концентраций УВ в осадках моря Бофорта (597 нг/г), в дельте р. Маккези (748 нг/г), а также в северо-западной части Баренцева моря (607 нг/г) и смежной с ним западной части СЛО (664 нг/г) [Yunker, 1996] можно считать близкими. В их составе доминировали петрогенные полиарены.

Влияние разливов на экосистему подвергнувшегося загрязнению района сводится к негативным эффектам для сырьевой базы рыболовства, основу которой составляют популяции промысловых видов рыб и беспозвоночных (промысловые биоресурсы) и к экономическому ущербу (потери и помехи для самого рыболовства как вида хозяйственной деятельности). Большинство исследованных видов рыб и беспозвоночных на ранних стадиях развития проявляют повышенную чувствительность к действию нефти. Токсические концентрации (вызывающие гибель организма или необратимые нарушения его жизненно важных функций) для эмбрионов, личинок и молоди морских организмов обычно существенно ниже, чем для взрослых особей, и могут достигать минимальных уровней порядка 10^{-2} мг/л при достаточно длительном (хроническом) воздействии растворенных углеводородов нефти.

Уровень содержания ПАУ и других компонентов нефти в организмах определяется не только их концентрацией в среде, но также соотношением между скоростью их поступления в организм, интенсивностью ферментативного разложения в органах и тканях и скоростью выведения [Патин, 2009]. Бентосные беспозвоночные (особенно двустворчатые моллюски) в силу менее развитых по сравнению с рыбами ферментных и метаболических систем, а также за счет высокой фильтрационной активности и обитания на дне обладают, как правило, повышенной способностью к накоплению нефтяных соединений. По мере «выветривания» нефти (испарение, диспергирование, окисление и т.д.) и исчезновения наиболее растворимых

моноароматических соединений (бензол, толуол, ксилены и др.) будет нарастать вклад высокомолекулярных ПАУ, которые определяют, в конечном счете, долговременную (хроническую) токсичность нефти.

Многие специальные исследования последствий нефтяных разливов, в том числе в северных и арктических морях не обнаружили прямых доказательств массовой гибели рыб либо снижения их запасов и уловов [Патин, 2009; Michel, Hayes, 1999]. Подобные потери даже при самых пессимистических сценариях исчисляются обычно десятками и сотнями тонн биомассы и не могут быть различимы на популяционном уровне, на фоне естественной смертности и промысловых изъятий.

Исходя из результатов многочисленных исследований последствий нефтяных разливов в разных регионах (в том числе в морях Арктики и Субарктики) [Патин, 2009], можно констатировать, что в зависимости от типа и конкретных условий разливов, масштаб воздействий в прибрежной зоне арктических морей может варьировать от *локального* до *субрегионального*. Экологические эффекты будут проявляться в основном в форме *обратимых* или *слабо обратимых* стрессов для популяций морских птиц, млекопитающих и донных организмов. Для их восстановления потребуется время от одного сезона до нескольких лет. При разливах пелагического типа (без выноса нефти на берег) какие-либо заметные долговременные последствия для пелагических сообществ практически исключены.

Вся пелагиаль морей Арктики и основная часть прибрежных вод находятся в области безвредных концентраций нефти. Сублетальные эффекты (снижение скорости роста, размножения и др.) и острая нефтяная интоксикация могут проявляться только в ограниченных участках прибрежной зоны, где имеется сильное и хроническое локальное загрязнение (нефтяные терминалы, порты и др.). Этот вывод подкрепляется всем массивом известных (в том числе приведенных в главе 4.3.3.3) данных о нефтяном загрязнении арктических морей России. Вместе с тем надо отметить, что при некоторых разливах прибрежного типа, когда нефть выносится в мелководные участки побережья, возможны локальные ситуации гибели промысловых видов, в первую очередь обитающих на дне беспозвоночных [Baker et al., 1990; Mitchel et al., 1997].

Из мирового опыта следует, что эффективное реагирование на нефтяные разливы в морях Российской Арктики должно включать в себя следующие ключевые положения и принципы [Патин, 2009]:

- приоритет превентивных мер для исключения нефтяного загрязнения на начальных этапах инцидентов;

- необходимость быстрых и эффективных действий для снижения тяжести возможных последствий в случае аварийных разливов;
- обязательность планирования и координации действий по ликвидации разливов на местном, региональном и национальном уровнях;
- создание региональной службы и центров для быстрого и эффективного реагирования в случае крупных нефтяных разливов в Арктике.
- В плане научного обеспечения эффективности борьбы с разливами нефти следует предусмотреть картографирование берегов и прибрежной зоны арктических морей России по степени экологической уязвимости.

4.3.3.7. ЛИТЕРАТУРА

Агатова А.И., Лапина Н.Н. Органическое вещество во льдах высоких широт Баренцева моря // Опыт системных исследований в Арктике. М.: Научн. мир. , 2001. С.221-226.

Агатова А.И., Лапина Н.М., Кирпичев К.Б. Органическое вещество донных осадков Кандалакшского залива Белого моря // Геохимия. 2002. № 7. С. 734—741.

Агатова А.И., Лапина Н.М., Торгунова Н.И. Органическое вещество в водах арктических морей // Арктика и Антарктика. М.: Наука, 2003. Вып.1 (35). С.172-192.

Азарова С. Быть или не быть «Индиго» // Нефтегазовая вертикаль. 2001а. № 12. С.59-62.

Азарова С. Одну тайну Куюмбы «Славнефть» уже разгадала // Нефтегазовая вертикаль. 2001б. № 15 С. 86-90.

Азарова С. Унесенные ветром // Нефтегазовая вертикаль. 2001г. № 13. С. 81-84.

Азарова С. Эра Варандея с Бутовым или без // Нефтегазовая вертикаль. 2001в. № 7. С. 13-16.

Айбулатов Н.А. Деятельность России в прибрежной зоне моря и проблемы экологии. М.: Наука, 2005. 364 с.

АМАП (Программа арктического мониторинга и оценки). Загрязнение Арктики: доклад о состоянии окружающей среды в Арктике.. Санкт-Петербург. 1998. 188 с.

Бамбуляк А., Францен Б. Транспортировка нефти из российской части Баренцева региона. По состоянию на январь 2005 г. Свандховт Экологический Центр, www.svandhovd.no . 2005. 91 с.

Бамбуляк А., Францен Б. Транспортировка нефти из российской части Баренцева региона по состоянию на январь 2009 года. Норвежский Баренцев Секретариат и Акваплан-Нива. Норвегия. 2009. 97с.

Баренцево море – море возможностей...и угроз? Развитие нефтегазового сектора и уязвимая природа. Буклет. WWF, 2003.

Богданов Ю.А., Сагалевиц А.М., Вогдт П.Р. и др., Грязевый вулкан Хаакон Мосби в Норвежском море: результаты комплексных исследований с глубоководных обитаемых аппаратов //Океанология. 1999. Т. 39. № 3. С.412-419.

Бреховских В.Ф., Мазавина С.С., Немировская И.А., 1988. Особенности процесса испарения с водной поверхности в присутствии тонких пленок нефти // Водные ресурсы. №.1. С.75-82.

Ванкорское месторождение // Нефть и капитал. 2004. № 10. С. 177

Вернадский В.И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружение. М.: Наука. 1965. 375 с.

Виноградова А.А. Многолетние изменения в процессах загрязнения Арктической атмосферы // Изв. АН. ФАО. 2003. Т. 39. № 6. С. 799–808.

Виноградова А.А., Егоров В.А. Оценка вкладов промышленных регионов северного полушария в загрязнение атмосферы Российской Арктики // Известия АН. Физика атмосферы и океана. 1997. Т. 33. № 6. С. 750-757.

Волошин В.П. Охрана морской среды. Л., 1987. 208 с.

Воробьев В.Л., Акимов В.А., Соколов Ю.И. Предупреждение и ликвидация аварийных разливов нефти и нефтепродуктов. М.Ин-октаво. 2005. 368 с.

Воскресенский А.И., Петров Л.С. Особенности климата // Северный Ледовитый и Южный океаны. А.Ф. Трешников, С.С. Сальников (отв. ред.). Л.: Наука, 1985. С. 45–64.

Габриэлянц Г.А. Геология нефтегазовых и газовых месторождений. М.: Недра. 1984. 286 с.

Галимов Э. М., Кодина Л.А., Степанец О.В. Биогеохимия и проблемы радиоактивного загрязнения морей России (на примере Карского моря) // Фундаментальные исследования океанов и море Т. 2. М.: Наука. 2006. С.440–465

Герлах А.Г. Загрязнение морей. Диагноз и терапия. Л.: Гидрометеоиздат, 1985. 263с.

Гершуни Г.З., Жуховицкий Е.М. Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. М.: Наука, 1972. 392 с.

Глобальная борьба за Арктику Информационно-аналитический отчет. М.: 2007. 56 с.

Гордеев В.В. Реки Российской Арктики: потоки осадочного материала с континента в океан // Новые идеи в океанологии Т.2. М.: Наука, 2004. С.113 — 167.

Дмитриевский А.Н., Белонин М.Д. Перспективы освоения нефтегазовых ресурсов российского шельфа // Природа. – 2004. – №9. – С.3-10.

Доклад о состоянии и охране окружающей среды Мурманской области в 2002 г. Апатиты: ЗАО «КаэМ». 2003. 130 с

Зеленков В.М., Мискевич И.В. Оценка возможной добычи нефти на морские арктические экосистемы на примере Приразломного месторождения в Печорском море // Охрана водных биоресурсов в условиях освоения нефтегазовых месторождений на шельфе РФ. Мат. Межд. Семинара. М.: Госкомрыболовство. 2000. С.48-59.

Журавель В.И., Мансуров М.Н. Риск возникновения и организация ликвидации разливов нефти при танкерных перевозках в Баренцевом море//Труды 7-й международной конференции и выставки по освоению ресурсов нефти и газа российской Арктики и континентального шельфа СНГ RAO/CIS OFFSHORE 2005. СП-б.13-15 сентября 2005. С. 449-454.

Захаров В.Ф. Морские льды в климатической системе. Проблемы Арктики и Антарктики. 1995. Вып. 69. С. 15—27.

Зубакин Г.К., Хведынич С.В. Ледообмен Белого и Баренцева морей как показатель географической общности этих объектов. В кн. Природа и хозяйство Севера. Мурманск: ГО СССР. 1982. С. 43-47.

Иванов Г.И. Методология и результаты экогеохимических исследований Баренцева моря. – СПб.: ротاپринт ВНИИОкеангеология, 2002. 153 с.

Игамбердиев В.М., Терешенков О.М., Кутыев Х.А., Попова Е.Н. Оценка современного состояния природной среды: Норильский промышленный район // Народное хозяйство Республики Коми. 1994. № 1. С. 54–61.

Измайлов В.В. Перенос и трансформация нефтяного загрязнения Северного Ледовитого океана. СПб.: Гидрометеиздат. 1999. 139 с

Израэль Ю.А., Цыбань А.В., Антропогенная экология океана. Л.: Гидрометеиздат. 1989. 528 с.

Израэль Ю.А., Цыбань А.В. (ред.). Исследование экосистем Берингова и Чукотского морей. – СПб: Гидрометеиздат, 1992. 445 с.

Ильин Г.В., Щекатурина Т.Л., Петров В.С. Сравнительная характеристика углеводородного состава донных отложений южной части Баренцева моря // Океанология, 1996. Т. 36. № 5. С. 787-792.

Ильин Г.В. Современные уровни химического загрязнения промысловой ихтиофауны // Экология промысловых видов рыб Баренцева моря. Апатиты, КНЦ РАН. 2001.- с. 196-217.

Ильин Г.В. Закономерности накопления и структура нефтяных углеводородов в осадках Карского моря // Теория и практика комплексных морских исследований в интересах экономики и безопасности российского севера. Тез.докл. Междунар. научно-практич. конф. (Мурманск, 15-17 марта 2005 г.). Апатиты. Изд. КНЦ РАН, 2005. С. 60-62

Ильин Г.В., Матишов Д.Г., Касаткина Н.Е. Химическое загрязнение и накопление радионуклидов в элементах экосистемы Баренцева и Белого морей // Комплексные исследования процессов, характеристик и ресурсов российских морей северо-европейского бассейна. Апатиты. Изд. КНЦ РАН. 2004. Вып. 1. С. 436-459

Ильинский В.В., Семенов М.Н., Распространение и активность углеводородоокисляющих бактерий в Карском и Белом морях. Опыт системных океанологических исследований в Арктике. М.: Научн. мир. 2001. С.364-375.

Ильницкий А.П., Белицкий А.А., Шабад Л.М., О канцерогенном полициклическом ароматическом углеводороде бенз(а)пирене в выбросах вулканов//ДАН СССР. 1975.Т.225. Вып.1. С.214-216.

Каламкаров Л.В. Нефтегазоносные провинции и области России и сопредельных стран. М.: Изд. «Нефтегаз». 2003. 555 с.

Каламкаров Л.В. Нефтегазоносные провинции и области России и сопредельных стран. М.: Изд. «Нефтегаз». 2003. 555 с. Э

Качество морских вод по гидрохимическим показателям. Ежегодник 2002 г. СП-б. Гидрометеиздат. 2005. С. 126.

Китаев Л.М., Пространственно-временная изменчивость высоты снежного покрова в Северном полушарии // Метеорология и гидрология. 2002. №5. С. 28-34.

Клепиков В.В., Саруханян Э.И., Смирнов Н.П. Особенности гидрологии // Северный Ледовый и Южный океаны / Под ред. А.Ф. Трешникова, С.С. Сальникова. Л.: Наука, 1985. С. 65–87.

Кодина Л.А, Богачева М.П., Люцарев С.В. Изотопный состав органического углерода льда и взеси как показатель источника осадочного материала дрейфующего льда Арктики (на примере взеси дрейфующего льда Баренцева моря). / Опыт системных исследований в Арктике. М.: Научный мир. 2001. С. 244-255.

Кодина Л.А., Люцарев С.В., Богачева М.П. Концентрирование водной взеси новыми льдами на первых стадиях их образования // Геология морей и океанов М.: ГЕОС. 2003. Т. 2. С. 122-123.

Коронелли Т.В., Ильинский В.В., Семенов М.П. Нефтяное загрязнение и стабильность морских экосистем // Экология. 1994. №4. С.79-80.

Коршак А.А. Транспортировка нефти на постсоветском пространстве. Уфа.: Изд. ООО «Дизайн Полиграф Сервис». 2004. 174 с.

Кошелева В.А. Некоторые особенности распределения органического углерода в донных осадках арктического шельфа России // Изв. Русск. Геогр. Общ. – 2005. – Т.137. – Вып.6. – С.25-34.

Кравец М. Рифы морского маршрута//Нефтегазовая вертикаль. 2004. № 4. С. 70-71.

Криксунов Е.А., Павлов Д.С., Бобырев А.Е., Полонский Ю.М. Расчетные процедуры оценок ущербов биоресурсам в свете современных научных данных // Материалы международного семинара по проблеме научно-методического обеспечения оценок ущербов рыбному хозяйству от разработки нефтегазовых месторождений на морском шельфе. М.: РАН, 1999. С.62-70.

Кропоткин П.Н. Дегазация Земли и генезис углеводородов // Ж. Всес. Хим. Об-ва. 1986. Т.21. №5.С.540-547.

Лебедева Е.С. Загрязнение шельфа морей России нефтяными углеводородами и пестицидами. В кн. Геоэкология шельфа и берегов морей России. М.: Ноосфера. 2001. С.289-327.

Лисицын А.П. Ледовая седиментация в Мировом океане. М.: Наука. 1994. 448 с.

Лисицын А.П. Нерешенные проблемы океанологии Арктики. В кн. Опыт системных океанологических исследований в Арктике. М.: Научный мир. 2001. С. 31-74.

Лисицын А.П. Новые возможности четырехмерной океанологии и мониторинга второго поколения — опыт двухлетних исследований на Белом море // Актуальные проблемы океанологии. М.: Наука, 2003. С. 503—556

Лисицын А.П. Маргинальные фильтры и биофильтры Мирового океана // Океанология на старте XXI века. М.: Наука. 2008. С. 159—224

Мазур И.И., Экономика должна быть экологичной.//Нефть России. 1997. № 10. С.3-7.

Макарова Т.А. Сток и уровни воды в устьевой области Северной Двины // Труды ГОИН. 1984. Вып. 172. С. 110—117.

Мархинин Е.К., Вулканы и жизнь. М.: Мысль. 1980.196 с.

Матишов Г.Г., Зуев А.Н., Шпарковский И.А., Оценка вероятности загрязнения акватории и побережья Печорского моря при разливе нефти в районе Приразломного месторождения // ДАН. 1999. Т.367. №5. С.702-704

Матишов Г.Г., Павлова Л.Г., Ильин Г.В., Щекатурина Т.Л., Миронов О.Г., Петров В.С. Химические процессы в экосистемах северных морей (гидрохимия, геохимия, нефтяное загрязнение). Апатиты, 1997. 404 с.

Матишов Г.Г., Савинова Т.Н., Дале С., Савинов В.М., Киллие Б. Химическое загрязнение донных отложений губы Печенги (Баренцево море) // Известия АН. Серия географическая. 2000. № 1. С. 79-87.

Матишов Г.Г., Голубева Н.И., Бурцева Л.В. К оценке потоков тяжелых металлов из атмосферы с осадками на акваторию Баренцева моря // «Эволюция морских и наземных экосистем в перигляциальных зонах» Тезисы докладов международной конференции 6-8-сентября 2004 г., Ростов-на-Дону 2004, с.76-80.

Мельников И.А., Дикарев С.Н., Егоров Е.Г. Колосова Е.Г., Житина Л.С. Структура прибрежной экосистемы льда в зоне взаимодействия река-море // Океанология. 2005. Т.45. № 4. С. 542-550

Миронов О.Г., Взаимодействие организмов с нефтяными углеводородами. Л.: Гидрометеиздат. 1985. 128 с

Мухин Л.М. 27-ой Международный геологический конгресс. Геохимия и космохимия Т.11.М.: Наука. 1984. С.175.

Научно-методические подходы к оценке воздействия газонефтедобычи на экосистемы морей Арктики (на примере Штокмановского проекта) / Г.Г. Матишов, Б.А. Никитин. Апатиты, 1997. 393 с

Нельсон-Смит А. Нефть и экология моря. М. Прогресс, 1977. 302 с.

Немировская И.А. Содержание и состав органических соединений в снежно-ледяном покрове Белого моря // Геохимия. 2009. 2009а. № 4. С.393-404

Немировская И.А. Углеводороды в океане (снег-лед-вода-взвесь-донные осадки) М.: Научный мир. 2004. 328 с.

Немировская И.А. Углеводороды Белого моря (пути поступления, формы миграции, генезис) // Геохимия 2005. №5. С.542-554

Немировская И.А. Органические соединения в снежно-ледяном покрове Восточной Антарктиды Геохимия, 2006. №8. С. 891-901

Немировская И.А. Углеводороды донных осадков эстуария Северной Двины // Водные ресурсы, 2007, Т. 34. №5 С. С.699-706

Немировская И.А. Углеводороды в воде взвешях, сестоне и донных осадках Белого моря в конце летнего периода // Водные ресурсы, 2009. Т. 36. № 1. С.68-79.

Немировская И.А. Содержание и состав органических соединений в снежно-ледяном покрове Белого моря // Геохимия 2009. № 4. С.393-404.

Немировская И.А. Содержание и состав углеводородов в воде, взвеси и донных осадках Карского моря // Океанология. 2010. Т. 50. № 4

Нефть пошла на Архангельск // Нефть и капитал. 2004. № 5. С. 27-29.

Отчет «Экосистемы морей Европейской Арктики и проблемы загрязнения, связанные с разведкой, добычей и транспортировкой нефти и газа», 2006

Патин С.А. Экологические проблемы освоения нефтегазовых ресурсов морского шельфа. – М.: Изд-во ВНИРО, 1997. – 350 с.

Патин С.А. Нефть и экология континентального шельфа. – М.: Изд-во ВНИРО, 2001. – 340 с.

Патин С.А. Нефтяные разливы и их воздействие на морскую среду и биоресурсы. М.: ВНИРО, 2009. 507 с.

Перечень предельно-допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно-безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды и водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. Утвержден приказом Госкомрыболовства России от 28 апреля 1999 года № 96. – М.: Изд-во ВНИРО, 1999. – 304 с.

Пиковский Ю.И. Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде. М.:МГУ. 1993. 208 с.

Пиковский Ю.И., Чернова Т.Г., Алексеева Т.А., Козин И.С.. Новые данные о составе полициклических ароматических углеводородов в сульфидах и донных отложениях впадины Гуаймас (Калифорнийский залив) // Геохимия. 1996. №5. С. 455-462.

Петрова В.И. Геохимия полициклических ароматических углеводородов в донных осадках Мирового океана. Автореф. дис.на соискание уч. степени доктора геол.-мин. Наук. С.-Петербург, 1999. 30 с.

Проект ЮНЕП/ГЭФ «Российская Федерация - поддержка национального плана действий по защите арктической морской среды // Нефтяное загрязнение в Российской Арктике. М.: 2006

Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л., Гидрометеиздат. 1988. 224 с.

Романкевич Е.А., Геохимия органического вещества в океане. М.: Наука. 1977. 256 с.

Романкевич Е.А., Ветров А.А. Цикл углерода в арктических морях России. М.: Наука, 2001. 302 с.

Руководство по методам анализа морских вод. РД 52.10. 243-92. / под ред. Орадовского С.Г. СПб.: Гидрометеоздат, 1993. 264 с.

Сажин А.Ф., Ратькова Т.Н., Кособокова К.Н. Население прибрежного льда Белого моря в ранне-весенний период // Океанология. 2004. Т.44. С.92-100.

Самойлов А.Г. Нефть, газ высоких широт и Севморпуть // НефтьГаз промышленность. 2004. № 6(11). С. 10- 14.

Северный вывоз // Нефть и капитал. 2003. №1. С. 56-58.

Селин А., Мнацаканян О., Таныгин И. Большое видится на расстоянии // Нефтегазовая вертикаль. 2004. № 4. С. 54- 55.

Симонейт Б.Р.Т. Органическая геохимия водных систем при высоких температурах и повышенных давлениях: гидротермальная нефть/ Основные направления геохимии. М.: Наука. 1995. С.236-259.

Справочники и руководства. МОК/ВМО, 1984.Париж. Юнеско. №13. 34 с.

Тарашкевич В.Н., Воздействие нефтяных загрязнений на льды и поверхность арктических вод. Автореферат дис. на соискание учен. Степени кан.физ.-мат. Наук. Л.ААНИИ. 1984. 20с.

Требин Г.А., Чарыгин Н.В., Обухова Т.М. Нефти месторождений Советского союза. М.: Недра. 1980. 583 с.

Троцюк В.Я., Немировская И.А. Нефть в океане: загрязнение или природный поток? // Природа. 1985. №.7. С.28-35.

Шварцман Ю.Г., Трубицына О.П. Геоэкологическое состояние атмосферного воздуха и осадков на севере русской равнины // Вестник АГУ, 2007. № 70. С. 151-164.

Шевченко В.П. Влияние аэрозолей на среду и морское осадкообразование в Арктике. М.: Наука, 2006. 226 с.

Шевченко В.П., Филиппов А.С., Богуннов А.Ю. и др. Геохимические исследования снега, льда и воды в устьевой зоне Северной Двины в конце в феврале 2006 г. // Вестник АГУСер. «Прикладная геоэкология». 2008. Вып. 74. С. 118—135.

Шпарковский И.А. (ред.). Химические процессы в экосистемах северных морей (гидрохимия, геохимия, нефтяное загрязнение). Апатиты, 1997. 404 с.

Юдахин Ф.Н., Лобанова О.А., Тарханов С.Н. Аэротехногенное загрязнение окружающей среды архангельской агломерации и прилегающих к ней территорий // Геоэкология. 2001. № 4. С. 369–375.

AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme). AMAP assessment report: Arctic pollution issues. – Oslo: AMAP, 1998. – 859 p.

AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme). Arctic pollution issues: A state of the Arctic environment report. – Oslo: AMAP, 1997. – 188 p.

AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme). AMAP Assessment 2002: Persistent organic pollution in the Arctic. – Oslo: AMAP, 2004. – 310 p.

AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme). AMAP Assessment 2002: Persistent organic pollution in the Arctic. – Oslo: AMAP, 2007. 57 p.

Ambrose Ph. Tarred loggerhead turtles // *Mar Pollution Bull.* 1994. V. 28. № 5. -p. 27

Anderson J.M., Zitko V. Response of Atlantic salmon eggs and fry to low levels of aromatic hydrocarbons // *Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci.* 2000. No.2318. 15 p.

ASCE (American Society of Civil Engineers) State of the Art Rereview of modeling transport and fate of oil spills // *J. Hydrologic Engineering.* 1996. P.594-609.

Baker J.M., Clark R.B., Kingston P.F., Jenkins R.H. Natural recovery of cold water marine environment after an oil spill // Presented at the Thirteens Annual Arctic and Marine Oil spill Program Technical Seminar, June 1990. 1991. 111 p.

Birtwell I.K., Fink R, Brand D., et al. Survival of pink salmon (*Oncorhynchus gorbusha*) fry to adulthood following a 10-day exposure to the aromatic hydrocarbons water-soluble fraction of crude oil and realise to the Pacific Ocean // *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 1999. V.56. P.2087-2098.

Bobra A.M., Fings. F., The Behavior and Fate of arctic oil spills // *Wat. Sci. Tech.* 1986. V.18. P. 13-23.

Boehm, P.D., Brown J., Camp H. et al. Arctic Nearshore Impact Monitoring in the Development Area (ANI-MIDA) Phase I. Draft Final Report. Contract No. 143501-99-CT - 30998. U.S. Department of the Interior, Minerals Management Service. 2001.

Boehm P.D., Brown J., Neff J.M. et al, The chemical baseline as a key to defining continuing injury and recovery of Price Williams Sound // *Proceeding of the 2003 International Oil Spill Conference.* Washington D.C. API. 2003.

Bobra A.M., Fings. F., 1986. The Behavior and Fate of arctic oil spills // *Wat. Sci. Tech.* V.18. P. 13-23.

Boitsov, S., J. Klungsøyr, Jensen H. Concentrations of petroleum hydrocarbons in sediments and seawater from the Barents and Norwegian Seas 2003-2005. *Fisken og Havet* 2007. N. 3, 52p.

Bouloubassi I., Saliot A., 1993. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAN, LAB, PAH) // *Oceanologica Acta*. V. 16. №2. P.145-161.

Braggs J. R., Owens E.H. Shoreline cleansing by interactions between oil and fine material particles // *Proceedings of 1995 International Oil Spill Conference*. Washington D.C. API. 1995. P.216-227.

Brandvik, P.J., I. Singsaas and P.S. Daling, 2004. Oil spill R&D in Norwegian Arctic waters with special focus on large-scale oil weathering experiments. *Proc. Inter Spill Conference*, Trondheim, Norway, 14-17 June, 2004

Brannon E., Collins K., Moulton L., Parker K.P. Review of studies on oil damage to Prince William Sound pink salmon // *Proceedings of the 2001 International Oil Spill Conference*. – Washington, D.C.: API, 2001. – P.569-575.

Caritat P. de, Äyräs M., Niskavaara H., Chekushin V., Bogatyrev I., Reimann C. Snow composition in eight catchments in the Central Barents Euro-Arctic region // *Atmos. Environ.* 1998. V. 32. № 14/15. P. 2609–2626.

Carroll, J.L., V. Savinov, T. Savinova, et al, Fluvial transport of dissolved PAHs to the Arctic Ocean from the Russian rivers Ob and Yenisei. 21st International Symposium for Polycyclic Aromatic Compounds, Trondheim, 2007 5-10 August, p.120.

Carls M.G., Short J.F. Payne J. Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons by *Neocalanus* copepods in Port Valdez, Alaska // *Mar. Pol. Bul.* 2006. V. 52. № 11. P. 1480—1489.

Chapman D., Kimstach V., Selection of water quality variables // *Water Quality assessment. A guide to the use of biota, sediments, and water in environmental monitoring*. UNESCO. WHO.UNEP.1996. P.59-127.

Clark R.C.J., Blumer M., Distribution of n-paraffin's in marine organisms and sediment // *Limnology and Oceanography*. 1967. V.12. P. 79-87.

Corner E.D. Pollution studies with marine plankton. Part 1. // *Advances in marine biology*. 1978. V.15. P. 289-380.

Dahle S., Savinov V., Matishov G.G., et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bottom sediments of the Kara Sea shelf, Gulf of Ob and Yenisei Bay // *Science of the Environment*. 2003. V.36. P. 57—71.

Dahle S., Savinov V., Matishov G.G., et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bottom sediments of the Kara Sea shelf, Gulf of Ob and Yenisei Bay // *Science of the Environment*. 2003. V.36. P. 57—71.

Dahle, S., V. Savinov, V. Petrova, J. Klungsøyr, T. Savinova, G. Batova and A. Kursheva. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Norwegian and Russian Arctic marine sediments: concentrations, geographical distribution and sources. *Norwegian Journal of Geology*, 2006. V. 86. P. 41-50.

Dai M., Martin J.M., Cauved G. The significant role of colloids in the transport and transformation of organic carbon and associated trace metals (Cd, Cu and Ni) in the Rhone delta (France) // *Mar. Chem.* 1995. V. 51. P. 159–175.

Daisey J.M., McCaffrey R.J., Gallgher R.A. Polycyclic aromatic hydrocarbons and total extractable particulate organic matter in the arctic aerosol // *Atmospheric Environment* 1981. V. 15. P. 1353-1363.

Dipper F., Chua T.E. Biological impact of oil pollution: fisheries // *IPIECA Report Series*. 1997. V. 1.8. 28 p.

Edwards R., White I. The Sea Empress oil spill: environmental impact and recovery // *Proceedings of the 1999 International Oil Spill Conference/ Washington D.C.: API* 1999.

Ehrhardt M., Petrick G. On the composition of dissolved and particle associated fossil fuel residues in Mediterranean surface water // *Mar. Chem.* 1993.V. 42. P. 57-70.

Eicken H., Reimnitz E., Alexandrov V., Martin T., Kassens H., Viehoff T. Sea-ice processes in the Laptev Sea and their importance for sediment export // *Continental Shelf Research*. 1997. V.17. P. 205–233.

Etkin D.S. Historical overview of oil spills from all sources (1960–1998) // *Proceedings of the 1999 International Oil Spill Conference. Washington, D.C.: API*, 1999.

Evseev A.V., Belousova A.P., Ivanov V.V., Krasovskaya T.M., Sazykina T.G., Solntseva N.P. Environmental hot spots and impact zones of the Russian Arctic. – UNEP, ACOPS, GEF PDF-B Project No.GF/1100-99-13. Moscow. 2000. 51 p.

Fernandes M.B., Sicre M.A. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Arctic: Ob and Yenisei Estuaries and Kara Sea Shelf // *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 1999. V. 48. P. 725 – 737.

Fernandes M.B., Sicre M.A. The importance of terrestrial organic carbon inputs on Kara Sea shelves as revealed by n-alkanes, OC and $\delta^{13}\text{C}$ values // *Organic Geochemistry*. 2000 V 31. P. 363–374.

Fingas M.F., Hollebone B.P. Review of behavior of oil in freezing environments // *Mar. Poll. Bull.* – 2003. – Vol.47. No.9-12. P. 333-340.

Freeman K.H., Boreham C.J., Summova R.E. et al. The effects of aromatization on the isotopic compositions of hydrocarbons during early diagenesis // *Org. Geol.* 1994. V.21. № 10/11. P. 1037-1049.

Garrigues P., Sury R., Angelin M.L. et al. Relation of the methylated aromatic hydrocarbon distribution pattern to the maturity of organic matter in the ancient sediments from the Mahakam Delta // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1988. V.52. №.2. P. 375-384

GESAMP (UN Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution). Impact of oil and related chemicals and wastes on the marine environment // *GESAMP Reports and Studies.* 1993. No.50. 180 p.

GESAMP (UN Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution). A Sea of trouble // *GESAMP Reports and Studies.* 2001. No.70. 35 p.

Geyer R.A., Giammona Ch.P., Naturally occurring hydrocarbons in the Gulf of Mexico and the Caribbean Sea // *Marine environmental pollution.* Amsterdam: Elsevier. 1980. V.1. P. 37-106.

Glover N.W., Dickins D.F. Response plans for Arctic oil and ice encounters // *Proceedings of the 1999 International Oil Spill Conference.* Washington, D.C.: API, 1997. 10 p.

Harayama S., Kasai Y., Hara A. Microbial communities in oil contaminated in seawater // *Current Opinion in biotechnology.* 2004. V/15 № 3. P. 205-214.

Ho K., Patton L., Latimer J.S. et al. The chemistry and toxicity of sediment affected by oil from the North Cape spilled into Rhode Island Sound // *Mar. Poll. Bull.* 1999. Vol.38. P. 203-205.

Holdway D.A. The acute and chronic effects of wastes associated with offshore oil and gas production on marine ecological processes // *Mar. Poll. Bull.* 2002. V.44. P. 185-203.

IMO, Petroleum in the Marine Environment. Document MEPC 30/INF. 13 submitted by the United States: International Maritime Organization, London. 1990. 47 p

Ikavalko J. Review of oil spill effects on arctic marine ecosystems // *Report Series of the Finnish Institute of Marine Research.* 2005. No.54. 69 p.

IPIECA (International Petroleum Industry Environmental Conservation Association). A guide to contingency planning for oil spills on water (2nd edition). IPIECA, 2000. 30 p.

IPIECA (International Petroleum Industry Environmental Conservation Association). Biological impacts of oil pollution: fisheries. IPIECA, 2003. 28 p.

ITOPF (International Tanker Owners Pollution Federation Limited), Handbook 2007/2008 52 p

ITOPF (International Tanker Owners Pollution Federation), Oil spill statistics // Ocean Orbit. 1999 P. 6-12.

Johnson L.L., Arkoosh M.R., Collier T.K., Krahn M.M., Lawrence A.J., Hemigway K.L. Effects of pollution on fish. Blackwell Publishing, 2003. 342 p.

Kawka O.E., Simoneit D.R. T. Hydrothermal pirololysis of organic matter in Gyaymas Basin: 1. Comparison of hydrocarbon distributions in subsurface sediments and seabed petroleum // Org. Geochim. 1994. V.22. № 6. P. 947-978.

Kennish M.J. Practical handbook of Estuarine and Marine pollution. CRS Press, 1997. 480 p.

Killops S. D., Massoud M.S., 1992. PAH of pirololytic origin an ancient sediments: evident for Jurassic vegetation fires // Org. Geochim. V. 18. № 1. P. 1-7.

Lawrence A. J., Hemingway K. L. Effects of pollution on fish. Blackwell Publishing, 2003/ 342p.

Lipiatou E., Marty J., Saliot A. Atmospheric deposition of hydrophobic organic chemicals in the northwestern Mediterranean Sea: comparison with the Rone river input // Mar. Chem. 1994. V.46. P.153-164.

Law R.J., Kelly C.A., Graham K.L., Woodhead R.J., Dyrinda P.E.J., Dyrinda E.A. Hydrocarbons and PAH in fish and shellfish from southwest Wales following the *Sea Empress* oil spill in 1996 // Proceedings of the 1997 International Oil Spill Conference. 1997. P.205-211.

Law R.J., Kelly C.A. Impact of the *Sea Empress* oil spill // Aquat. Living Resour. 2004. V.17. P. 389-394.

Laubier L, Le Moigne M., Flammarion P., Thybaud E., Cossa D. The monitoring programme of the ecological and ecotoxicological consequences of the *Erica* oil spill // Aquat. Living Resour. 2004. V.17. P.239-241.

Lisitzin, A.P. Sea-ice and iceberg sedimentation in the World Ocean. Recent and Past. Springer-Verlag, Berlin, 2002. 563 p.

Lord Ch., Michel Ch. Conceptual model for assessing the risk of seafood tainting during oil spills // Proceedings of the 2003 International Oil Spill Conference. Washington, D.C.: API, 2003.

Maki A.W., Brannon E.L., Moulton L.L., Gilbertson L.G., Skalski J.R. An assessment of oil-spill effects on pink salmon populations following the *Exxon Valdez* oil spill. Part 2: adults and escapement // Exxon Valdez oil spill: fate and effects in Alaskan waters. Special technical publication 1219, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA. 1995.

McGurk M.D., Warbuton H.D., Parker T.B., Litke M., Marliave J.B. Effects of the *Exxon Valdez* oil spill on Pacific herring eggs and viability of their larvae // Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci. 1994. №1924. P.255-257.

Melnikov I. A. Winter production of sea ice algae in the western Weddell Sea // J. Mar. Systems. 1998. V. 17. P. 195-205.

McCourt J., Shier L., Preliminary findings of oil-solid interaction in eight Alaskan rivers // Proceedings of the 2001 International Oil Spill Conference Washington, D.C.: API 2001. P. 845-849.

Michel J., Hayes M.O. Weathering Patterns of oil Residues Eight Years after the Exxon Valdes Oil Spill // Mar. Poll. Bull. 1999. V.38. №10. P.855-863.

MurmanshelfInfo www.murmanshelf.ru № 3 (8) September/сентябрь 2009

Naidu, A.S., Kelley J.J. Goering, M.I. Venkatesan Historical Changes in Trace Metals and Hydrocarbons in the Inner Shelf Sediments, Beaufort Sea: Prior and Subsequent to Petroleum-Related Industrial Developments. OCS Study, MMS 2001-061. Anchorage, Alaska 2001.

Moller T.H., Dicks B., Whittle K.J., Girin M. Fishing and harvesting bans in oil spill response // Proceedings of the 1999 International Oil Spill Conference. – Washington, D.C.: API, 1999.

NAS (National Academy of Sciences). Oil in the sea. Inputs, Fates and Effects / NAS, Washington, D. C. 1985. 601 p.

NAS (National Academy of Sciences). Oil in the Sea III: Inputs, Fates, and Effects. National Research Council. – Washington, D.C.: The National Academies Press, 2003. – 265 p.

NEFCO (Nordic Environmental Finance Corporation). Updating of environmental “hot spots” list in the Russian part of the Barents Region. Oslo: AMAP, 2003. 118 p.

Nemirovskaya I. A. Hydrocarbons in the system of the White Sea // Oceanology. 2003. V. 43. Suppl. 1. P. 86–99.

Nishumura M., Baker E.W. Possible origin of n-alkanes with remarkable even-to-odd predominance in recent marine sediments // Geochim. Cosmochim Acta. 1986.V.50. № 2.P.299-305.

OSPAR (OSPAR Commission for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic). Quality Status Report 2000, Region I. Arctic waters. London: OSPAR Commission, 2000. – 102 p.

Owens E.H., Taylor E. Waster management guidelines for remote (arctic) regions // 32-th AMOP Technical Seminar. Environment Canada. 2009. V. 1. P. 155–166 P.

Page D.S., Gilfillan E.S., Boehm P.D., Stubblefield W.A., Parker K.R., Maki A.W. Oil weathering and sediment toxicity in shorelines affected by the Exxon Valdez oil spill in Prince William Sound, Alaska // Proceedings of the 1999 International Oil Spill Conference. – Washington, D.C.: API, 1999. – P.551-560.

Patin S. Environmental impact of crude oil spills // Encyclopedia of Energy. 2004. Vol.1. P.737-748.

Patin S.A. Environmental impact of the offshore oil and gas industry. – EcoMonitor Publ., 1999. 435 p.

Patin S.A. Global pollution and biological resources of the World Ocean // World Fisheries Congress Proceedings. – New Delhi: Oxford and IBH Publ. Co., 1995. P. 69-95.

Patin S.A. Pollution and biological resources of the oceans. London: Butterworth Scientific, 1982. – 320 p.

Patton G.V., Walla M.D., Bidleman T.F., Barrie L.A. Polycyclic aromatic and organochlorine compounds in the atmosphere of Northern Ellesmere Island, Canada // J. Geophys. Res. 1991. V. 96. P. 10867-10877.

Payne J.R., McNabb Jr. G.D., Clayton Jr.J.R. Oil weathering behaviour in Arctic environment // Polar Research. 1991. Vol.10. P.631-662.

Pedersen G, Midtrag M.R. Major oil spills – possible consequence for the fish market //Proceedings of the 2004 International Conference and Exhibition on Oil Spill Technology (Interspill 2004) Presentation № 414. Trondheim (Norway). 2004. 18 p.

Pereira W.E, Hotettler F.D., Luoma S.N., et al. Sedimentary record of anthropogenic and biogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in San Francisco Bay, California // Mar. Chem. 1999. V. 64. № 1-2. P. 99-113.

Petroleum effects in the Arctic environment // Ed. by M. Engelhardt London;New York Elsvier Appl. Sci. Publ., 1985. 281 p.

Pfirman S., Wollenburg I., Thiede J., Lange M. Lithogenic sediment on Arctic pack ice: Potential aeolian flux and contribution to deep sea sediments // Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport. Kluwer Academic Publishers, 1989. P. 463–493.

Prince R.C., Bragg M., Shoreline bioremediation following the Exxon Valdes oil spill in Alaska // Bioremediation Journal. 1997. V.1. P.97-104.

Radke M., Garrigues P., Willisich H. Methylated dicyclic and tricyclic aromatic hydrocarbons in crude oils from the Handil field, Indonesia //Org. Geochim. 1990.V. 15. № 1. P.17-34.

Romankevich E.A. Geochemistry of organic matter in the ocean. Berlin; Heideberg, N.Y.; Tokyo: Springer-Verlag, 1984. 334p.

Salot A., Laureillard J., Scribe P., Sicre M.A., Evolutionary trends in the lipid biomarker approach for investigating the biogeochemistry of organic matter in the marine environment // Mar. Chem. 1992. V. 39. P. 235-248.

Savinov V.M., Savinova T.M., Carrol J. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in sediments of the White Sea, Russia // Mar. Pollut. Bull. 2000. V.40. No.10. P. 807-818.

Savinov, V., S. Dahle, N. Plotitsyna, G. Chernik and S. Kalmykov, 2006. Analyses of oil contamination in the Kara Sea and Barents Sea sediments, 2006. Akvaplan-niva report APN-433.3158. 44p.

Savinova, T., V. Savinov, N. Green et al. monitoring of hazardous substances in the coastal areas of the White Sea: harmonization with OSPAR's Joint Monitoring and Assessment Programme (JAMP). Akvaplan-niva report, 2007. APN-414.3723.2:1-74.

Serigstad B. Ecotoxicity in fish to oil production // Toxicology Letters. 1999. No. Suppl. 1. 10 pp.

Spies R.V., Davis P.H., Stuermer D.H., 1980. Ecology of a submarine petroleum seep off the California coast // Mar. Environm. Pol. V.1.P. 229-263.

Squire J. L. Effects of the Santa Barbara, Calif., oil spill on the apparent abundance of pelagic fisheries resources // Mar. Fish. Rev. 1992. Vol.54, No.1. P.7-14.

Status Report on the marine environment of the Barents Region. The Joint Norwegian-Russian Commission on Environmental Cooperation. – Oslo

Swan J. M., Neff J. M., Young P.C.. Environmental implications of offshore oil and gas development in Australia. – Sydney: Australian Petroleum Exploration Association, 1994. 696 p.

Thomas D.R., Interaction of oil and arctic sea ice // The Alaskan Beafort Sea: Ecosystems and environments. Academic Press. Inc. ISBN 0-12-079030-0. 1984. P.441-460.

Tolosa I., Mora S., Sheikholeslami M.R., Villeneuve J. et al . Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments // Mar. Pollut. Bull. 2004. V. 48. P. 44 - 60.

Topping G., Davies J. M., Mackie P. R., Moffat C.F. The impact of the *BRAER* spill on commercial fish and shellfish // The impact of an oil spill in turbulent waters: the *BRAER*. – Edinburgh: The Stationary Office, 1997. – P.121-143.

Viklander M. Substances in urban snow. A comparison of the contamination of snow in different parts of the city of Lulea, Sweden // Water, Air and Soil Pollution. 1999. V. 114. P. 377–394.

Wiens J. A., Brannon E. L., Burns J., Day R. H., Garshelis D. L., Hoover-Miller A. A., Johnson Ch. B., Murphy S. M. Fish and wildlife recovery following the *Exxon Valdez* oil spill // Proceedings of the 1999 International Oil Spill Conference. – Washington, D.C.: API, 1999.

Wakeham S. G. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea // Mar. Chem. 1996. V. 53. № 2. P.187—205.

Wilkman G. The fate oil in ice condition/Finland. Wic D48.Wartsila international consulting engineering. 1985. 94p.

Wu Y., Zhang J., Mi T., Li B. Occurrence of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the core sediments of the Yellow Sea // Mar. Chem. 2001. V. 76. № 1. P. 1—15.

Yender R.A. Involving seafood safety management after an oil spill // Proceedings of the 2003 International Oil Spill Conference. Washington, D.C.: API, 2003.

Yunker M.B., Macdonald R.W., Whitehous B.G. Phase associations and lipide distributions in the seasonally ice-covered Arctic estuary of the Mackenzie river shelf // Org. Geochim. 1994. V.22. № 3-5. P.651-669.

Yunker M.B., Snowdon L.R., Macdonald R.W. Smith J. N., Fowler, M. G., Skibo, D. N., McLaughlin, F. A., Danyushevskaya A. I., Petrova, V. I., Ivanov, G. I. Polycyclic aromatic hydrocarbons and potential sources for sediment samples from the Bedford and Barents Seas // Env. Science and Tech. 1996. V. 30. №. 4. P. 1310-1324.