

## **ИССЛЕДОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ВО ВРЕМЯ III ЭТАПА 53-Й РАЭ**

*И.А. НЕМИРОВСКАЯ, Н.Г. ЧЕРНЯВСКИЙ (ИО РАН)*

Во время третьего этапа 53-й РАЭ (НЭС «Академик Федоров», 10 марта – 6 мая 2008 г.) сотрудниками Института океанологии им. П.П.Ширшова РАН (ИО РАН) по программе МПГ были проведены геохимические исследования в рамках ФЦП «Мировой океан» тема 1. «Фундаментальные исследования южной полярной области»: подтема 1.1 и Программы № 17 (6,4) фундаментальных исследований Президиума РАН «Сравнительные литолого-геохимические исследования природных процессов и загрязнений морей Арктики и Антарктики новыми методами (атмосфера, снег, лед, биота, взвесь, водная толща, осадки)». До настоящего времени при исследовании

снежно-ледяного покрова главное внимание уделялось механическим, оптическим и биологическим свойствам льдов. Литолого-геохимическое изучение льдов, а также изучение загрязнений во льдах было начато ИО РАН в 1998 г. в Арктике (14-й рейс НЭС «Академик Федоров»), а затем продолжено в Антарктике в 46-й и 48-й РАЭ. Эти работы показали необходимость системных океанологических исследований во всех высокоширотных сферах: снеге, льдах, водной толще и донных осадках.

Изучение углеводородов (УВ) в настоящее время приобретает особую актуальность, так как вся активная деятельность человека в Антарктиде свя-

зана с перегрузкой и потреблением топлива. На многих антарктических станциях происходят нефтяные разливы. Поэтому при мониторинге воздействия научной деятельности и операций, проводимых в Антарктике, на окружающую среду важная роль отводится различным углеводородным классам. Однако при изучении нефтяного загрязнения необходимо учитывать, что УВ - неотъемлемые компоненты липидной фракции различных организмов, включая фито- и зоопланктон, бентос, микроорганизмы и ихтиофауну, а также воды, взвеси и донных осадков, в том числе и ископаемого топлива. По последним данным Национального исследовательского совета США, 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), а фитопланктон ежегодно синтезирует в океане 12 млн т УВ. Следовательно, антропогенные УВ распространяются на существующем природном биогенном фоне. Особенно важны исследования геохимических барьерных зон, где наиболее интенсивно происходят процессы рассеивания и концентрирования различных соединений: вода-атмосфера, снег-лед, лед-вода, вода-дно и т.д.

Благодаря наличию на борту НЭС «Академик Федоров» ИК-спектрофотометра (IR-435 Shimadzu, Япония), мы смогли получить данные по концентрациям органических соединений - липидов (суммарной фракции, экстрагированной метилен хлоридом) и алифатических УВ непосредственно в рейсе. Метод ИК-спектрофотометрии используется в нашей стране в качестве арбитражного при анализе нефтяных УВ.

Работы по ходу движения судна начались практически сразу после выхода из порта Кейптаун. Полученные данные показали: в поверхностных водах среднее содержание УВ - 11,2 мкг/л ( $\sigma = 6,9$ ) соответствует фоновому уровню УВ в пелагических районах Мирового океана. На этом фоне существуют

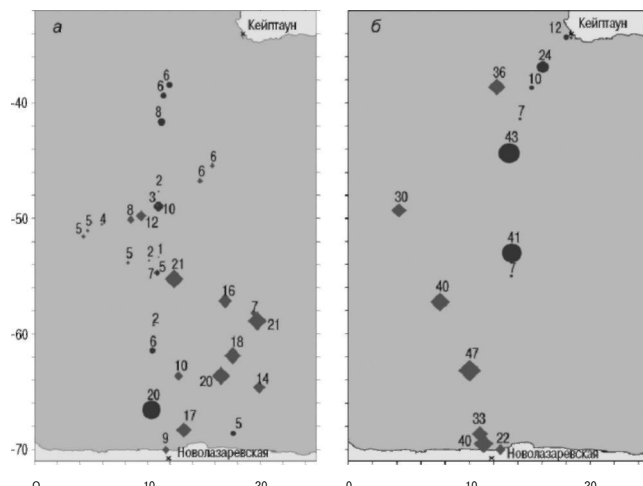


Рис. 1. Распределение УВ в поверхностных водах по маршруту НЭС «Академик Федоров» в 2008 (а) и в 2003 гг. (б).

Ромбы - порт Кейптаун-Антарктида, кружки - Антарктида-порт Кейптаун

зоны мелкомасштабных флуктуаций, превышающих их среднее содержание в 2-3 раза (рис. 1 а). Можно было бы предположить, что повышенные концентрации вызваны загрязнением, поступающим от судна. Однако и в 2003 г. на разрезе порт Кейптаун-море Лазарева-порт Кейптаун содержание УВ в отдельных точках также достигало величин 33-47 мкг/л (ПДК для нефтяных УВ равна 50 мкг/л) на фоне значений 3-11 мкг/л, характерных для мезотрофных вод (рис. 1 б). Повышенное их содержание отмечается на 49° ю.ш. и в районе 55-57° ю.ш. Сопоставление полученных данных с гидрологической ситуацией в районе показало, что увеличение содержания УВ приурочено к Субарктической зоне и к зоне Антарктической дивергенции. Изменчивость концентраций обусловлена тем, что разрез пересекает фронтальные зоны, которые представляют собой сложную систему взаимодействующих между собой вихревых образований, областей конвергенций и дивергенций. Между концентрациями липидов и УВ наблюдает-

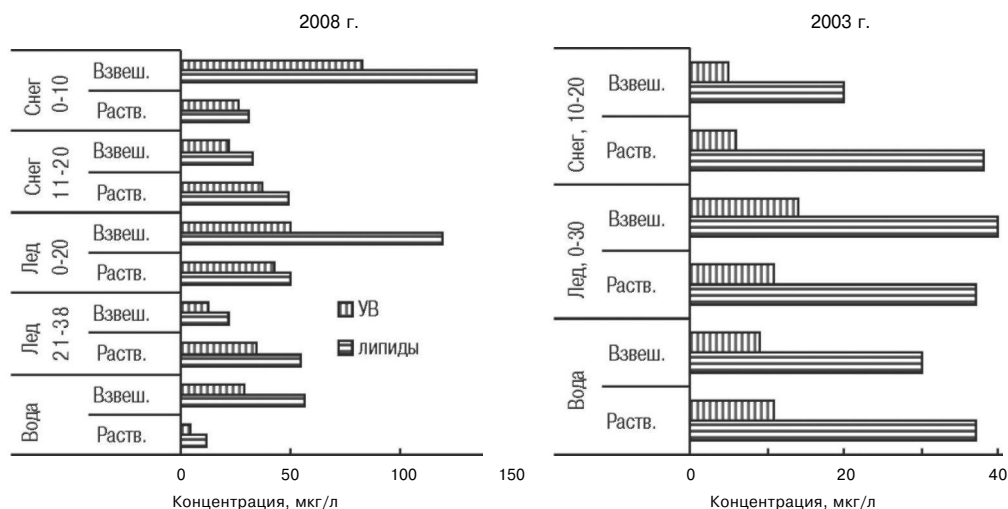


Рис. 2. Перераспределение липидов и углеводородов между растворенной и взвешенной формами в снежно-ледяном покрове оз. Степлед в 2008 и 2003 гг.

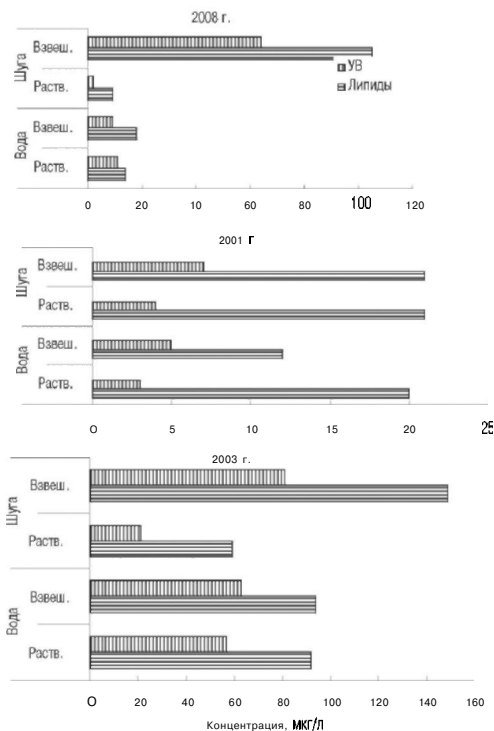


Рис. 3. Перераспределение липидов и УВ между растворенной и взвешенной формами в шуге и подледной воде. 2008 и 2003 гг. - ледовый барьер в районе станции Новолазаревская, 2001 г. - залив Прюдс

ся значимая корреляция ( $r = 0,83$ ), что с довольно низким содержанием УВ в составе липидов (в среднем 53 %) может свидетельствовать о природном происхождении повышенных концентраций.

В прибрежных районах Антарктики среднее содержание УВ (10 мкг/л) несколько ниже их уровня в шельфовых районах Мирового океана (20 мкг/л). Повышенное содержание органических соединений было установлено в районе припая в заливе Прюдс и в районах, где вместе с водой в пробах присутствовала шуга. Здесь концентрации УВ достигали 20-40 мкг/л. Следовательно, в поверхностных водах распределение органических соединений определяется гидрологией района и автохтонными процессами, происходящими на границе лед-вода, которые могут формировать уровни, сопоставимые со значением ПДК для нефтяных УВ.

На материке Антарктида в районе станций Прогресс, Мирный, Новолазаревская были отобраны пробы снега, льда, почв, мхов и лишайников. Антарктический снег, как и ранее, характеризуется низкими концентрациями органических соединений, в отсутствие непосредственных поступлений загрязняющих веществ. В рыхлом, фернизированном, мелкозернистом, свеженаметанном снеге в районе ледяного барьера станции Новолазаревская содержание УВ составило всего 3-4 мкг/л. Концентрации УВ в фирне в районе обсерватории Мирный (4-12 мкг/л) сравнимы с их концентрациями в 2003 г (7-11 мкг/л), т.е. антропогенное влияние в этих районах практически не обнаружено. Ан-

тарктическая атмосфера характеризуется крайне низким содержанием терригенного аэрозоля. Поэтому, несмотря на малую растворимость, УВ содержатся в основном в растворенной форме. В 2001 и 2003 гг. установлено, что в свежеснеге на поверхности континентальных озер их содержание составляло всего 2-3 мкг/л.

Напротив, в эпিশельфовом оз. Степпед (район станции Прогресс и китайской станции Зонгшан) содержание УВ в снеге в 2008 г. оказалось значительно выше (до 82 мкг/л во взвеси снега), чем в 2003 и 2001 гг., когда их концентрации не превышали 6 мкг/л (рис. 2). При этом в слое 11-20 см (свеженаметанный снег) концентрации УВ превосходили значения, установленные в слое 0-10 см почти в 4 раза. Континентальные озера, несмотря на свою низкую биологическую продуктивность, являются очагами жизни. В оз. Степпед, образованном благодаря таянию ледников и заплеску соленых вод во время шторма, и ранее в подледной воде обнаружены в большом количестве водоросли, вислоногие рачки, коловратки. Строение керна свидетельствует о нарастании льда сверху. Верхний талый слой 0-20 см, бело-серого цвета без пузырьков, так же как и вышележащий снег, отличался более высокими концентрациями органических соединений во взвешенной форме - до 149 мкг/л. В прозрачном нижнем слое льда (21-38 см) с большим количеством пузырьков (период раннего образования) содержание органических соединений уменьшалось, при этом концентрации липидов различались в 5,5 раз.

В районе оз. Степпед произошло увеличение содержания УВ не только в снежно-ледяном покрове, но также в почве, мхах и лишайниках, по сравнению с данными 2001 и 2003 гг. Антарктическая почва представляет собой выветренные породы. Ничтожное количество органических веществ, образующихся в результате жизнедеятельности мхов, лишайников и водорослей, в условиях низких температур и малого количества влаги разлагается крайне медленно. Они образуют верхний «гумусированный» горизонт почв. По сравнению с данными 2003 г содержание УВ в почве, так же как и во льду, возросло в 2,4 раза (см. табл. 1). Увеличение доли УВ в составе липидов косвенно может свидетельствовать, что УВ в почве имеют антропогенное происхождение.

Лишайники, не имея корневой системы, питаются исключительно за счет веществ эолового разноса, т.е. аккумулируют органические соединения из воздуха. В суровых условиях Антарктиды они обладают достаточной биологической активностью, обеспечивающей нормальное протекание жизненных процессов, приводящих к образованию и накоплению химических веществ. Органические вещества, аккумулирующиеся мхами, лишайниками и водорослями, в условиях низких температур разлагаются крайне медленно. Видимо, произош-

ло дальнейшее концентрирование органических соединений, так как их содержание во мхах и лишайниках на берегу оз. Степед оказалось в 8,7–16,8 раз выше, чем в 2003 г. (см. таблицу). Видимо, с 2003 г. произошло эфтрофирование вод озера, так как вода пахла сероводородом.

Напротив, в районе станции Новолазаревская в почве ТАКже, как во льду и воде, произошло уменьшение концентраций органических соединений с 2001 г., для района ДЭС - в 3,3 раза. В ТОже время почва в этом районе, в отличие от других образцов, пахла топливом и концентрации УВ в ней оставались достаточно высокими. На берегу оз. Станционное и возле продовольственного склада содержание УВ увеличилось (табл. 1). Для сравнения в районе моря Росса в почве антарктических станций (в частности, на станции Мак-Мердо) концентрации УВ изменялись от менее 30 до 29100 мкг/г сухой массы, т.е. были выше установленных в районе ДЭС на станции Новолазаревская. При наличии разлитой нефти изменяется альbedo поверхностного слоя, но это не влияет на влажность почвы.

На припайных льдах в снеге в заливе Прюдс (в районе станции Прогресс и в районе, удаленном от станций), а также в море Дейвиса (обсерватория Мирный) содержание УВ в поверхностном слое (0-5 и 0-20 см) было выше, чем в 2001 и 2003 гг. (соответственно в среднем 18 и 6 мкг/л). Когда отбирали подповерхностный слой снега, возможно, мы не смогли избежать влияния выхлопов от вертолетов, транспортирующих топливо от НЭС «Академик Федоров» на станции. В прибрежных районах Антарктиды основным источником загрязнения снега являются морские соли, поступающие из океанических вод, а также специфическая антарктическая флора и микроорганизмы. Эоловый перенос терригенных УВ (остатков высшей наземной растительности) с американского и африканского континентов незначителен.

Начиная с 2001 г. нам удалось провести исследования припайных льдов во всех стадиях их образования. В 2008 г. в шуге содержание во взвеси липидов в 6 раз выше, а менее растворимых УВ в 7 раз выше, чем в морской воде (рис. 3). Очевидно, при попадании на морскую поверхность и в ходе образования шуги происходит извлечение органических соединений из поверхностной пленки морской воды (поверхностного микрослоя - ПМС), которая обогащена всеми элементами, по сравнению с подповерхностной морской водой. Особенно характерно это для гидрофобных малорастворимых соединений, обладающих большим сродством к поверхности раздела фаз вода-атмосфера и вода-твердые частицы взвеси. При образовании молодого льда происходит захват суспензии в ледяной слой из воды, что приводит к механическому концентрированию взвеси и увеличению содержания взвешенных форм изучаемых соединений.

Таблица 1. Концентрации органических соединений в различных объектах

Проба / Место отбора	Липиды, мкг/г	АУВ	
		мкг/г	% ЛИПИДОВ
<b>Берег оз. Степед, 2008 г.</b>			
Лишайник	4109,45	2708,39	65,91
Мох	2499,41	1798,27	<b>71,95</b>
Почва	199,25	72,98	36,18
Водоросли	1518,23	676,26	44,54
<b>Станция Мирный, дом геофизиков, 2008 г.</b>			
Почва	46,86	35,42	75,59
Почва	30,77	22,55	73,27
<b>Барьер в районе перегрузки оборудования на ст. Новолазаревская, 2008 г.</b>			
Фитопланктон	370,41	<b>117,28</b>	31,66
<b>Ст. Новолазаревская, почва, 2008 г.</b>			
Рядом С ДЭС	15616,09	9783,67	62,65
Водозабор	289	263,61	<b>91,00</b>
Оз. Станционное	184,92	140,02	75,72
Продсклад	293,08	173,69	59,26
<b>Ст. Новолазаревская, почва, 2001 г.</b>			
Рядом С ДЭС	-	32503	-
Водозабор	-	14	-
Оз. Станционное	-	22	-
Продсклад	-	85	-
<b>Берег оз. Степед, 2003 г.</b>			
Лишайник	1219,9	<b>311,7</b>	25,6
Мох	904,1	109,8	12,1
Почва	145,5	29,9	20,5
<b>Берег оз. Хасуэлл, 2003 г.</b>			
Мох	1377,6	108,8	7,9
Почва	197,7	12	6,1

Вода при волнении на поверхности, размягчая лед, оказывает на его структуру двойное действие: увеличивает число каналов и капилляров во льду, а также расширяет их диаметр, что интенсифицирует процессы обмена между водой и льдом. Большой диаметр каналов на нижней поверхности льда способствует увеличению потока воды в лед над выходом рассола. Поэтому при солёности морской воды 33,7 ‰, солёность шуги достигает 32,8 ‰.

Припайные антарктические льды отличаются неоднородным строением, и, как следствие, в их толще происходит изменение концентраций органических соединений от слоя к слою (рис. 4). В районе обсерватории Мирный (море Дейвиса) нижняя часть припайного льда имела коричневый цвет, свидетельствующий о включении диатомовых водорослей, поэтому концентрации органических соединений, как и в 2001 г., увеличивались к границе лед-вода. Повышенные величины во льду моря Дейвиса, по сравнению с 2001 г., по-видимому, обусловлены более ранним образованием припая, так как с увеличением возраста льда повышается содержание в нем органических соединений. Концентрации липидов ИУВ в нижнем слое припайного льда море Дейвиса во взвеси в 14-30 раз превышали их величины в подледной воде (рис. 4).

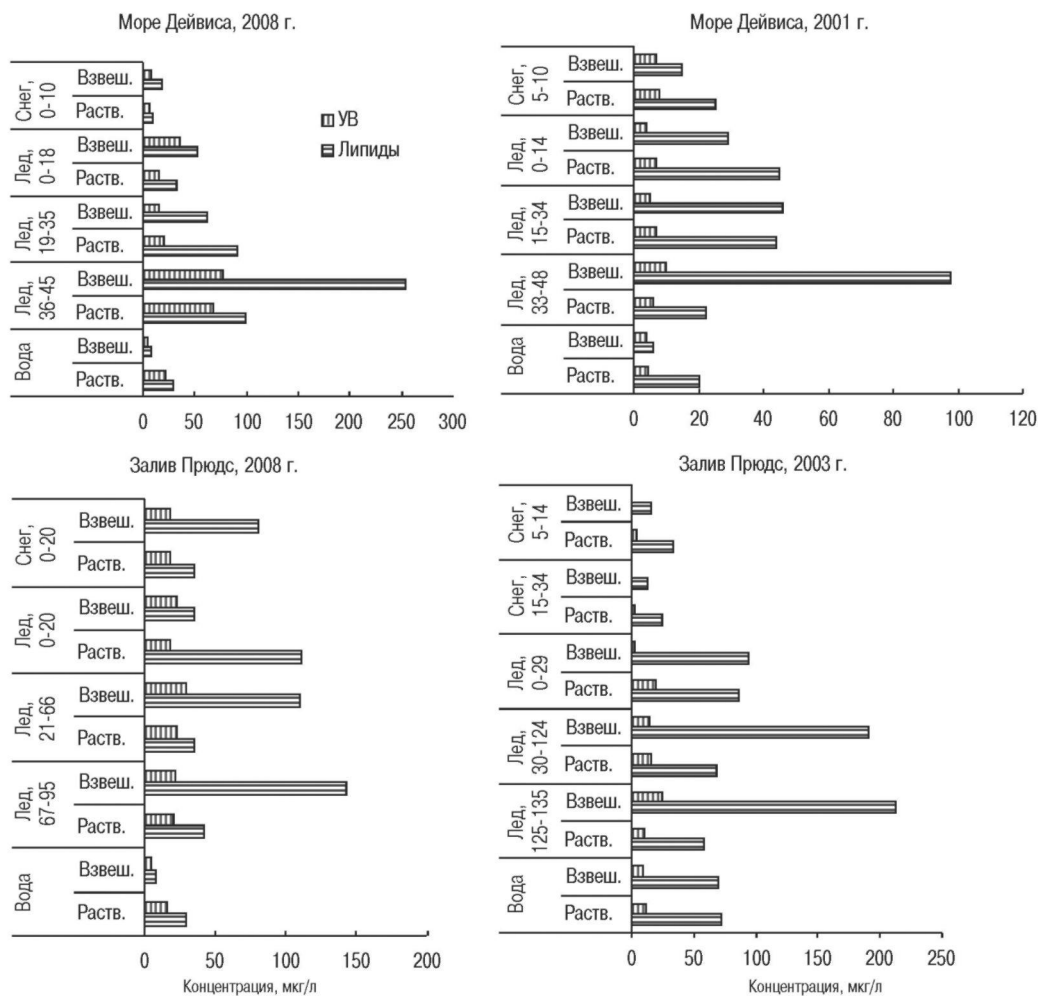


Рис. 4. Перераспределение липидов и АУВ между растворенной и взвешенной формами в припайных льдах

Примечательно, что в растворенной форме в нижнем слое льда содержание УВ (68 мкг/л) оказалось выше ПДК для нефтяных УВ (50 мкг/л). Очевидно, высокая метаболическая активность диатомовых водорослей во льдах, имеющих развитую систему капилляров и каналов стока, способствует накоплению органических соединений в этом слое во взвеси. Напротив, морской припайный лед в заливе Прюдс (район станции Дружной) содержал меньше органических соединений по сравнению с 2003 г. Этот лед был довольно однородным, визуально в нем отсутствовали диатомовые водоросли. Верхний слой, 0-14 см - полупрозрачный лед летнего протаивания; средний слой, 14-16 см - белый рыхлый лед с большими каналами (5-7 см), заполненными снежным фирном; нижний слой, 60-95 см - полупрозрачный лед без включения диатомовых. Развитие водорослей в этом льду, видимо, только начиналось. Однако концентрации липидов во взвеси были в 4,8 раз выше, чем в подледной воде, при этом доля УВ составляет всего 15 %, что может свидетельствовать об их биогенном происхождении.

В исследованных морских льдах происходит синхронное изменение концентраций липидов и УВ: липиды-АУВ = 0,73 ( $n = 18$ ). При этом значи-

тельная изменчивость характерна как для растворенных, так и для взвешенных форм органических соединений. Такое распределение липидов и УВ является типичным для снежно-ледяного покрова припайных льдов.

Характерная черта антарктического припайного льда - развитие диатомовых не только на нижней, но и на верхней поверхности льдов. Поэтому содержание органических соединений может возрастать в верхних частях льда, по сравнению со снегом. В заливе Прюдс, в районе станции Прогресс концентрации возрастали до 480 мкг/л для липидов и до 289 мкг/л для УВ; а в районе станции Дружной, соответственно, до 111 и 48 мкг/л. Припайный лед в районе станции Прогресс в верхней части (0-17 см) был мутным. Большая обводненность льда обуславливает концентрирование УВ в верхнем слое в жидкой фазе. В слое 18-45 см наблюдались светло- и темно-коричневые прослойки, свидетельствующие о включении диатомовых водорослей, где содержание органических соединений также оставалось высоким.

Таким образом, несмотря на то, что на III этапе 53-й РАЭ основой работ были логистические операции, мы смогли не только отобрать пробы воды

по ходу движения судна, но и провести исследования снежно-ледяного покрова, почвы, мхов, лишайников на материке Антарктида, а также снежно-ледяного покрова на припайных льдах. Полученные в 2008 г. в 53-й РАЭ данные можно считать мониторинговыми, так как подобные исследования в прибрежных районах Восточной Антарктики были проведены в 2001 и 2003 гг.

Антарктический снежный покров характеризуется низким содержанием УВ на припайных и озерных льдах. Полеты вертолетов приводят к росту их концентраций, т.е. снежный покров обладает свойствами, делающими его удобным индикатором состояния экосистемы. Как естественный планшет-накопитель, снег дает действительную величину сухих и влажных выпадений. Показательны в этом плане данные, полученные в районе оз. Степпед, где произошло увеличение содержания УВ не только в снеге, но во всех исследованных объектах (льдах, почве, мхах и лишайниках), по сравнению с данными 2001 и 2003 гг. Такой рост концентраций, скорее всего, обусловлен антропогенным влиянием расположенных вблизи станций. Однако для более обоснованного утверждения необходимо изучить состав УВ. В частности, содержание УВ во

льду в районе колонии пингвинов возле о. Буромского (2001 г.) достигало 80 мкг/л, а в подледной воде на оз. Хасуэлл (2003 г.) - 500 мкг/л. Эти значения хотя и превышают ПДК для нефтяных УВ в 1,6-10,0 раз, но связаны с жизнедеятельностью пингвинов.

При образовании антарктических льдов наблюдается не только аккумуляция УВ из воды, но и их биосинтез внутри льда. Большие колебания температуры отражаются на динамике физико-химических процессов, протекающих во льду и контактирующем с ним водном слое, что в свою очередь определяет интенсивность роста льда, его толщину и структуру. За счет высокой биологической активности ледовых водорослей в береговом припайном льду концентрации хлорофилла «а» и органического углерода могут быть очень высоки (соответственно до 210 и 6000 мкг/л), что приводит к увеличению концентраций УВ, особенно во взвеси. Полученные данные по содержанию УВ свидетельствуют о том, что природные процессы могут формировать их уровни, сопоставимые с величиной ПДК для нефтяных УВ. Поэтому использование величины ПДК для установления меры загрязненности водных объектов УВ вызывает большие сомнения.