

УДК 550.47:556.54

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ДОННЫХ ОСАДКАХ УСТЬЕВОЙ ОБЛАСТИ КОЛЫМЫ

© 2025 г. Ю. С. Глязнецова^{1,*}, И. А. Немировская^{2,**}¹ Федеральный исследовательский центр “Якутский научный центр СО РАН”,
обособленное подразделение Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск, Россия² Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, Россия

*e-mail: glyaz1408@mail.ru

**e-mail: nemir44@mail.ru

Поступила в редакцию 03.10.2024 г.

После доработки 06.11. 2024 г.

Принята к публикации 18.12.24 г.

Представлены результаты изучения хлороформенных битумоидов (ХБ), органического углерода (C_{org}), алифатических (АУВ) и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в донных осадках устьевой области Колымы. Установлено, что наиболее загрязнены нефтепродуктами, согласно ИК-спектрам, составу алканов и ПАУ, осадки причала для маломерных судов в пос. Черский, а также в порту Зеленый Мыс, где в 2018 г. концентрации изменялись в диапазоне для АУВ 35–318 мкг/г, ПАУ – 37–970 нг/г. В осадках самой реки и бухты Амбарчик Восточно-Сибирского моря концентрации углеводородов были значительно ниже: АУВ – 71–25 мкг/г, а ПАУ – 28–100 нг/г, в составе алканов доминировали терригенные соединения природного происхождения. Локальное углеводородное загрязнение оседает в устье Колымы, и не попадает в открытые морские акватории (возможно влияние маргинального фильтра реки). В последующие годы концентрации углеводородов в припортовых акваториях изменялись в зависимости от выбросов нефтепродуктов.

Ключевые слова: донные осадки, р. Колыма, Восточно-Сибирское море, хлороформенный битумоид, алифатические углеводороды, алканы, полициклические ароматические углеводороды

DOI: 10.31857/S0030157425040065

ВВЕДЕНИЕ

Река Колыма наряду с Обью, Енисеем и Леной относятся к числу крупнейших рек бассейна Арктического океана [21]. Она самая большая из рек, впадающих в Восточно-Сибирское море (ВСМ). Тем не менее, нижнее течение и устье Колымы можно отнести к одной из малоизученных акваторий Российской Федерации. Имеющиеся данные относятся в основном к описанию гидрологических условий ее устьевой области [2, 10, 13, 16, 23, 24], деградации мерзлоты и динамики разрушения берегов [8, 9, 28, 29]. Исследования химического состава донных осадков устья Колымы в основном проводили для определения экологического состояния водной среды и береговых почв [5, 6, 13, 20, 22, 29]. При определении углеводородного загрязнения полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), которые обладают канцерогенными и мутагенными свойствами и на распределение которых в последние

годы обращают большое внимание [19, 26, 30], в этом районе не изучали.

С целью установления особенностей в распределении и составе двух основных классов углеводородов (УВ): алифатических (АУВ) и ПАУ проведено их изучение в поверхностных донных осадках нижнего течения Колымы и прибрежной зоны ВСМ (рис. 1).

Река Колыма связывает районы Якутии с Северным морским путем. Ее устьевая часть состоит из дельты площадью 3000 км² и длиной 110 км. Климат резко континентальный, холодный, с выраженной сезонностью. Питание реки смешанное: 47% приходится на снеговое, 42% – на дожди и 11% – на грунтовые воды. Распространенность вечной мерзлоты достигает 100% [21].

В период навигации, продолжительностью в среднем 85 суток, танкерами класса “река-море” через устье Колымы осуществляется завоз нефтепродуктов в Нижнеколымский район. В зимний

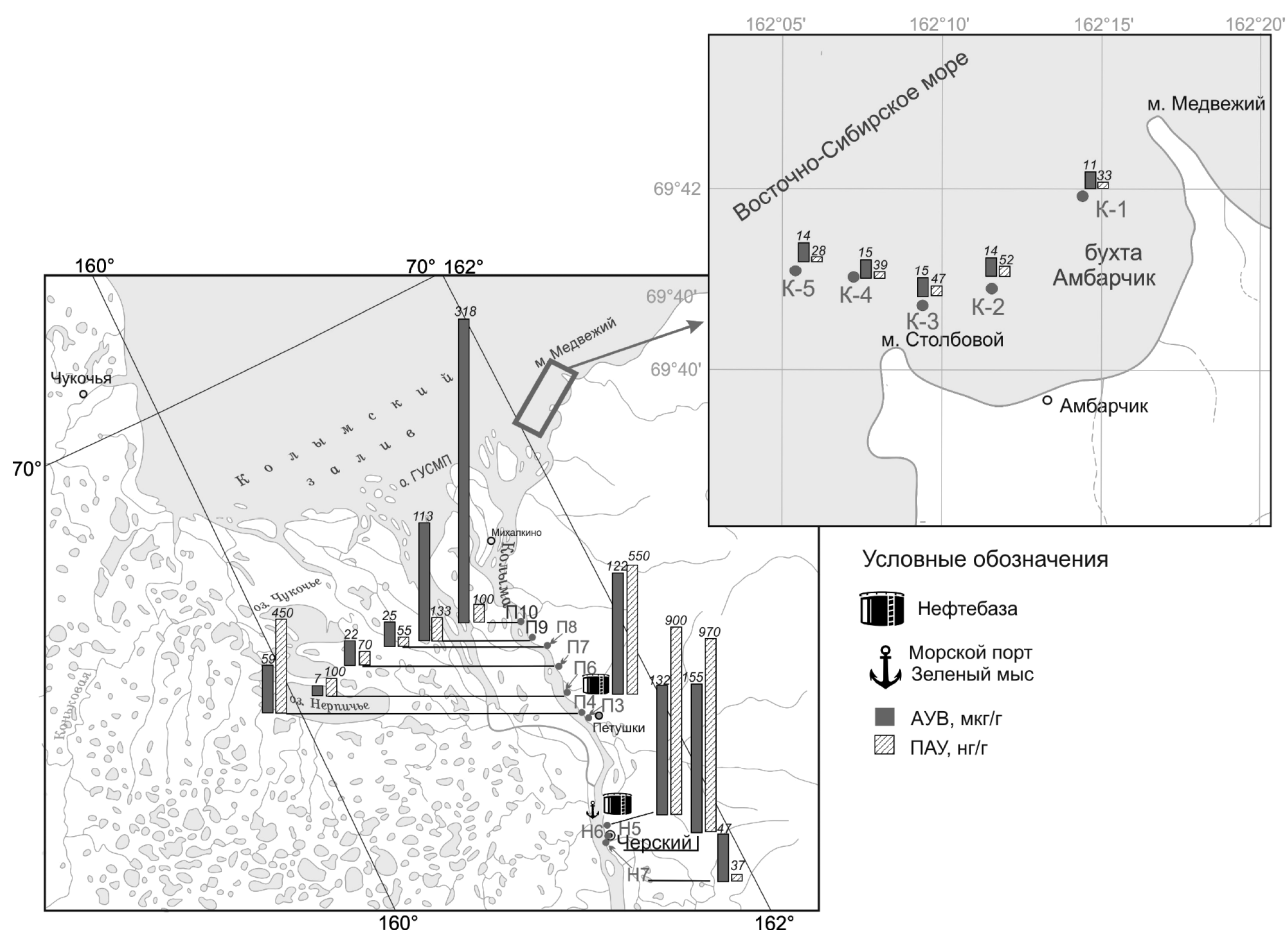


Рис. 1. Схема отбора проб в устьевой области Колымы и распределение концентраций АУВ и ПАУ в верхнем слое донных осадков в 2018 г. (красным прямоугольником отмечена бухта Амбарчик).

период завоз происходит по руслу замерзшей реки (республиканская трасса “Арктика”). В устьевой области Колымы располагаются две нефтебазы: одна действующая (Нижнеколымская), которая эксплуатируется более 60 лет, другая — законсервированная уже более 15 лет (пос. Петушки), а также морской порт Зеленый Мыс (рис. 1).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пробы поверхностных донных осадков (0–5 см) отбирали с помощью цилиндрической трубки, в августе 2018 г. по правому берегу реки в судоходной протоке Каменная Колыма, от вершины дельты у пос. Черский к устью реки (~75 км), а морские осадки — у юго-восточного берега ВСМ в бухте Амбарчик (рис. 1). В последующие годы (сентябрь 2020 г. и сентябрь 2023 г.) исследования донных осадков Колымы были продолжены только вблизи пос. Черский и морпорта Зеленый Мыс.

Пробы высушивали при комнатной температуре, ситованием выделяли фракцию 0.5 мм.

Оценку содержания экстрагируемого органического вещества определяли по выходу хлороформенных битумоидов (ХБ), извлекаемых холодной экстракцией хлороформом [4]. Все растворители имели квалификацию о. с. ч. или их перегоняли перед использованием. Структурно-групповой состав ХБ изучали методом ИК-Фурье спектроскопии на спектрометре “Protege 460” (“Nicolet”, США) в диапазоне волновых чисел 500–4000 см⁻¹, с разрешением 1.0 см⁻¹ и 0.5 см⁻¹. Методика аттестована по стандартам ISO 9000 и 9002 Госстандарта России, ИК-спектры расшифровывали по атласам и таблицам волновых чисел [1].

Групповой компонентный состав ХБ определяли аттестованным методом жидкостно-адсорбционной колоночной хроматографии после осаждения асфальтенов 40-кратным количеством петролейного эфира. Мальтеновую часть ХБ разделяли на УВ, бензольные и спиртобензольные смолы, при сочетании элюэнтного (для УВ) и вытеснительного (для смолистой части) методов на стеклянных колонках, заполненных силикагелем [4, 15]. Пределы относительной погрешности

результатов при вероятности $P = 0.95$ для УВ — 17%, смол — 19%, асфальтенов — 23%.

Алканы анализировали на хромато-масс-спектрометре Agilent 6890 (США), имеющим интерфейс с высокоэффективным масс-селективным детектором Agilent 5973N, кварцевой капиллярной колонкой $30\text{ м} \times 0.25\text{ мм}$, импрегнированной фазой HP-5MS; газ-носитель — гелий, скорость потока — 1 мл/мин, программирование температуры от 100 до 300°C со скоростью $6^\circ\text{C}/\text{мин}$, при температуре испарителя — 320°C , ионизирующее напряжение источника — 70 eV. Идентификацию алканов осуществляли по временам удерживания при сравнении полученных масс-фрагментограмм с уже имеющимися спектрами в библиотеке системы [4]. Предел относительной погрешности результатов анализа при вероятности $P = 0.95$, составил: для н-алканов — 7%, изопреноидов — 10%, для 2- и 3-метилалканов — 20%.

Содержание и состав ПАУ определяли на жидкостном хроматографе “Lab Alliance” (“Shimadzu”, Япония) методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуоресцентным детектором RF 20A, и колонкой Envirosep PP, при температуре термостата 40°C , в условиях градиента по объему ацетонитрила в воде от 50 до 90%; скорость элюирования — $1\text{ см}^3/\text{мин}$. Расчет проводили с помощью программного обеспечения LC Solution. Калибровали прибор при помощи индивидуальных ПАУ и их смесей производства фирмы “Supelco” (Merck, Германия). В результате были определены индивидуальные полиарены [25], рекомендованные Агентством по охране окружающей среды (EPA, USA): нафталин (НАФ), 1-метилнафталин (1-МеНАФ), 2-метилнафталин (2-МеНАФ), аценафтен (АЦНФ), флуорен (ФЛР), фенантрен (ФЕН), антрацен (АНТР), флуорантен (ФЛТ), пирен (ПР), бенз(а)антрацен (БаА), хризен (ХР), бенз(е)пирен (БеП), бенз(а)пирен (БаП), дибенз(а, h)антрацен (ДБА), бенз(g, h, i)перилен (БПЛ), индено(1,2,3-с, d)пирен (ИНП), бенз(б)флуорантен (БбФ), бенз(k)флуорантен (БкФ), перилен (ПРЛ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проанализированные донные осадки представлены песчанистыми и песчано-илистыми фракциями с влажностью 20.3–59.6% (табл. 1). Содержание изучаемых органических соединений в донных осадках изменялось в 2018 г. в диапазоне: $C_{\text{орг}}$ — от 0.08 до 3.28%, ХБ — от 56 до 551 мкг/г, АУВ — от 7 до 318 мкг/г, а ПАУ — от 37 до 970 нг/г (табл. 1, рис. 1).

Распределение органических соединений зависит от литотипа осадков. В 2018 г. наблюдалась зависимость между их концентрациями и влажностью осадков (ВЛ): $r(C_{\text{орг}} - \text{ВЛ}) = 0.55$ ($n = 25$), так же, как между концентрациями $C_{\text{орг}}$ и ХБ: $r = 0.80$ и ВЛ и АУВ $r = 0.58$. Известно, что пористость и влажность осадка зависят от их гранулометрического состава [3]. Хуже зависимости между $C_{\text{орг}}$ и АУВ — $r = 0.38$. Обусловлено это разной долей УВ в составе органического вещества, которая изменялась в 2018 г. от 0.06% от $C_{\text{орг}}$ (бухта Амбарчик) до 5.05% у причала для маломерных судов пос. Черский (ст. Н-7). Кроме того, в осадках ст. Н-7, несмотря на довольно низкую концентрацию АУВ в пересчете на сухой осадок — 47 мкг/г (табл. 1), также установлена их максимальная доля (67.6%) в групповом компонентном составе ХБ. Здесь УВ преобладали над смолами (25.2%) и асфальтенами (7.2%). Повышенное содержание АУВ (табл. 1) приурочено также к осадкам порта Зеленый Мыс (ст. Н-6, 41.8%) и к ст. П-3 в районе нефтебазы Петушки (32.6%). В большинстве проб в составе ХБ доминировали спирто-бензолные смолы. Значительно ниже было содержание АУВ (в среднем 14 мкг/г, 17–19% в составе ХБ) в осадках реки и бухты Амбарчик.

По данным ИК-Фурье спектроскопии в структурно-групповом составе ХБ осадков станций Н-7, Н-6 и Н-5 установлено преобладание углеводородных структур над кислородсодержащими. Набор полос поглощения (п. п.) ароматических структур 750, 810, 880 и 1600 см^{-1} может указывать на нефтяной характер спектра ХБ ст. Н-7 (рис. 2а).

Напротив, в осадках станций Н-6 и П-3 на фоне поглощения ароматических циклов 1600 см^{-1} присутствуют высокоинтенсивные п. п. кислородсодержащих соединений — 1700 см^{-1} и 1740 см^{-1} карбонильных и 3300 см^{-1} гидроксильных групп и (рис. 2б, в), эфирных связей в области 1170 см^{-1} . Последнее, свидетельствует об окислительной деструкции УВ с образованием карбоновых кислот и сложных эфиров. По сравнению со ст. Н-7 относительный коэффициент поглощения эфирных связей (D'_{1170}) в осадках ст. Н-6 увеличился в 2 раза и в 3 раза на ст. П-3, а для карбонильных групп (D'_{1700} и D'_{1740}) — в 2 и 4 раза соответственно. Кроме того, в химической структуре ХБ донных осадков станций Н-6 и П-3 появляются гидроксильные группы (п. п. 3300 см^{-1} , рис. 2б, в), отсутствующие в ИК-спектре ст. Н-7.

Все спектры ХБ проб речных осадков от ст. П-4 до ст. П-10 и морских от ст. К-1 до К-5 были однотипными и характеризовались преобладанием

Таблица 1. Геохимическая характеристика донных осадков устьевой области Колымы в 2018 г.

Район	Станции	Координаты	Влажность, %	C _{орг} , %	ХБ, мкг/г	АУВ, мкг/г	ПАУ, нг/г	Групповой состав ХБ, %			
								АУВ	Бензолные смолы	Спирто-бенз. смолы	Асфальтены
Причал для маломерных судов пос. Черский Морпорт Зеленый Мыс	Н-7	68°45.143'N 161°19.113'E	25.7	0.08	61	47	37	67.6	5.7	19.5	7.2
	Н-5	68°47.647'N	36.5	3.28	551	132	900	23.5	7.0	51.5	18.0
	Н-6	161°22.142'E	36.2	3.05	370	155	970	41.8	12.3	44.9	1.1
пос. Петушки	П-3	68°59.572'N 161°33.211'E	20.3	0.73	180	112	550	32.6	10.4	53.4	3.6
Нефтебаза	П-4	68°59.572'N 161°33.211'E	56.4	2.45	389	59	450	Среднее для П-4 – П-10			
Р. Колыма	П-6	69°03.826'N 161°29.725'E	26.6	0.41	40	7	100	17.6	9.8	63.2	9.4
	П-7	69°08.367'N 161°30.389'E	33.4	1.10	122	22	70				
	П-8	69°11.250'N 161°29.940'E	21.7	1.02	127	25	55				
	П-9	69°12.429'N 161°26.426'E	49.5	2.18	331	113	133				
	П-10	69°15.276'N 161°26.957'E	59.6	1.77	164	318	100	Среднее для К-1 – К-5			
ВСМ, бухта	К-1	69°47.678'N 161°22.439'E	31.6	1.49	56	11	33	18.8	10.7	59.3	11.23
Амбарчик	К-2		30.4	1.93	71	14	56				
	К-3		38.3	1.83	76	15	47				
	К-4		32.4	1.55	74	15	39				
	К-5		33.1	1.02	72	14	28				

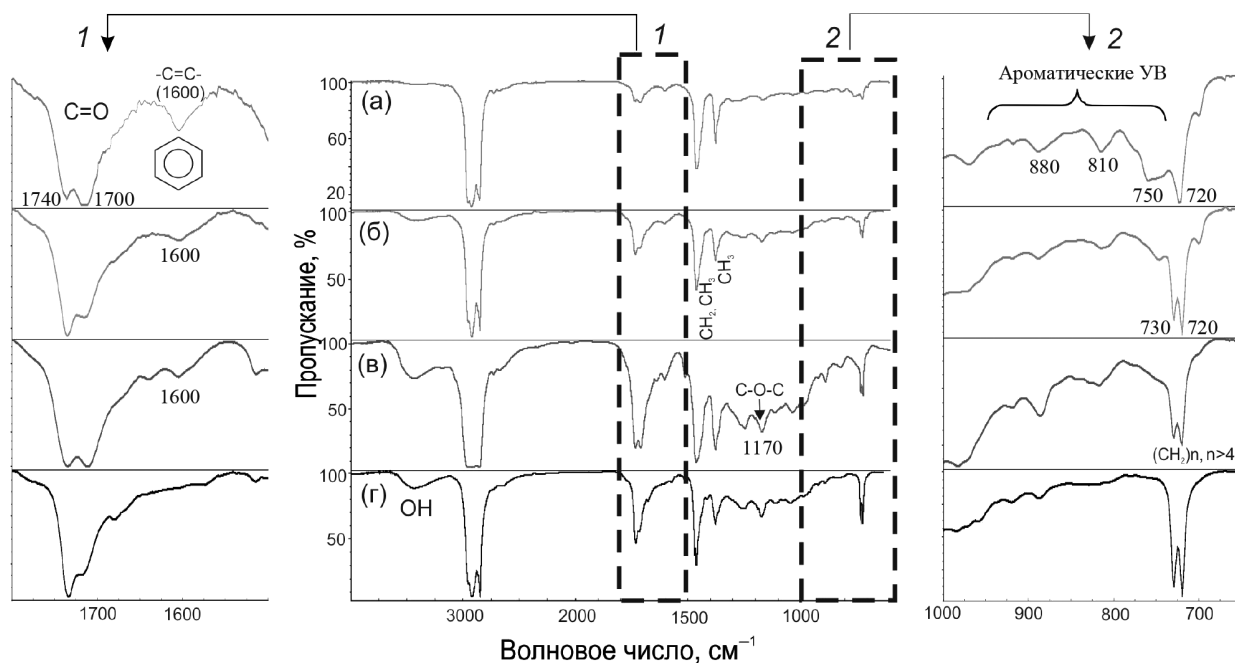


Рис. 2. ИК-спектры ХВ в донных осадках станций: Н-7 (а); Н-6 (б); П-3 (в) и морских осадков бухты Амбарчик (г) в 2018 г.

кислородсодержащих соединений над углеводородными структурами (рис. 2г). На это указывает доминирование п. п. карбонильных и гидроксильных групп, эфирных связей над п. п. алифатических углеводородных структур (1380 см^{-1} — для метильных групп, 1460 см^{-1} — метильных и метиленовых групп). Следует отметить, что наличие в спектрах донных осадков ст. Н-6, П-3 и морских осадках (К-1 — К-5) дублета п. п. 720 и 730 см^{-1} , соответствующего поглощению длинных метиленовых цепей (рис. 2 б, в, г) характерно для естественного геохимического фона ХБ донных осадков [22].

Присутствие трансформированных нефтяных АУВ в осадках ст. Н-7 подтверждает также состав алканов, который характеризовался максимальным содержанием изопреноидов (23% от суммы идентифицированных АУВ, табл. 2), а также плавным распределением гомологов (рис. 3). Поэтому значение CPI (отношение суммы нечетных к сумме четных алканов в высокомолекулярной области) было минимальным — 0.92.

Только в осадках этой станции доминировали низкомолекулярные н-алканы — L/H ($\Sigma C_{12}-C_{20}/\Sigma C_{21}-C_{33}$) = 2.70, с небольшим максимумом при $n-C_{16}$, указывающим на микробные процессы, происходящие на границе вода-оса-

док. Кроме того, углеводородный состав осадка этой станции отличается также наиболее высоким содержанием изопреноидов, которые преобладали над н-алканами: $(Pr + Ph)/(C_{17} + C_{18}) = 1.63$ (табл. 2).

В остальных осадках в составе низкомолекулярных н-алканов распределение гомологов было довольно плавным, что может указывать на слабые автохтонные процессы. В донных осадках р. Колыма и бухты Амбарчик ВСМ в составе алканов преобладали высокомолекулярные нечетные гомологи $n-C_{27}-C_{31}$ — 92–94% от суммы идентифицированных соединений, поэтому величина CPI повышалась до 6.71–7.88 (табл. 2). Содержание изопреноидов было низким 2.81–3.72% и отношение изопреноиды/н-алканы составило 0.04–0.06.

В осадках, отобранных в 2020 г. резко увеличились концентрации ХБ, а в их составе АУВ (>80%), что возможно обусловлено залповым сбросом нефтепродуктов (табл. 3). Это привело к большому диапазону концентраций АУВ в районе причала пос. Черский и порта Зеленый Мыс: 225–4727 мкг/г. При этом кардинально изменился состав алканов, который стал бимодальным (рис. 3б). Последнее наиболее характерно для осадков, отобранных в порту Зеленый Мыс, где в низкомолекулярной области доминировал

Таблица 2. Состав алканов донных осадков р. Колыма в разные годы исследования

Район	Состав алканов, % от суммы			L/H	максимум н-алканов	CPI (C ₁₂ –C ₃₃)	Pr/Ph	(Pr + Ph)/ (C ₁₇ + C ₁₈)
	н-алканы	изопре- ноиды	2-и 3- метил- алканы					
2018 г.								
Пос. Черский	44.24	23.06	32.69	2.70	нС ₁₆	0.92	1.07	1.63
Порт Зеленый Мыс	71.74	10.84	17.42	0.44	Нечетные C ₂₅ –C ₃₁	2.68	1.29	0.96
	76.74	9.62	13.64	0.38	“ “	2.77	1.25	0.93
Пос. Петушки	53.63	13.67	32.70	0.58	“ “	1.59	0.74	1.49
*от пос. Петушки ~45 км к устью	92.38	3.72	3.9	0.06	“ “	6.71	1.09	1.28
Бухта Амбарчик	94.17	2.81	3.02	0.04	“ “	7.88	2.02	1.74
2020 г.								
Пос. Черский	33.43	37.91	28.66	1.23	нС ₁₆	1.23	1.05	3.76
Порт Зеленый Мыс	40.99	35.17	23.84	13.49	нС ₁₇	1.45	0.97	1.16
	7.77	52.49	29.74	3.94	нС ₁₇	1.25	1.43	5.89
2023 г.								
Пос. Черский	51.24	23.44	25.32	1.86	нС ₁₅	1.04	1.18	1.25
Порт Зеленый Мыс	42.28	22.96	34.76	3.13	нС ₁₆	1.01	1.16	1.29
	69.91	11.62	18.47	0.36	Нечетные C ₂₅ –C ₃₁	2.39	1.22	1.27

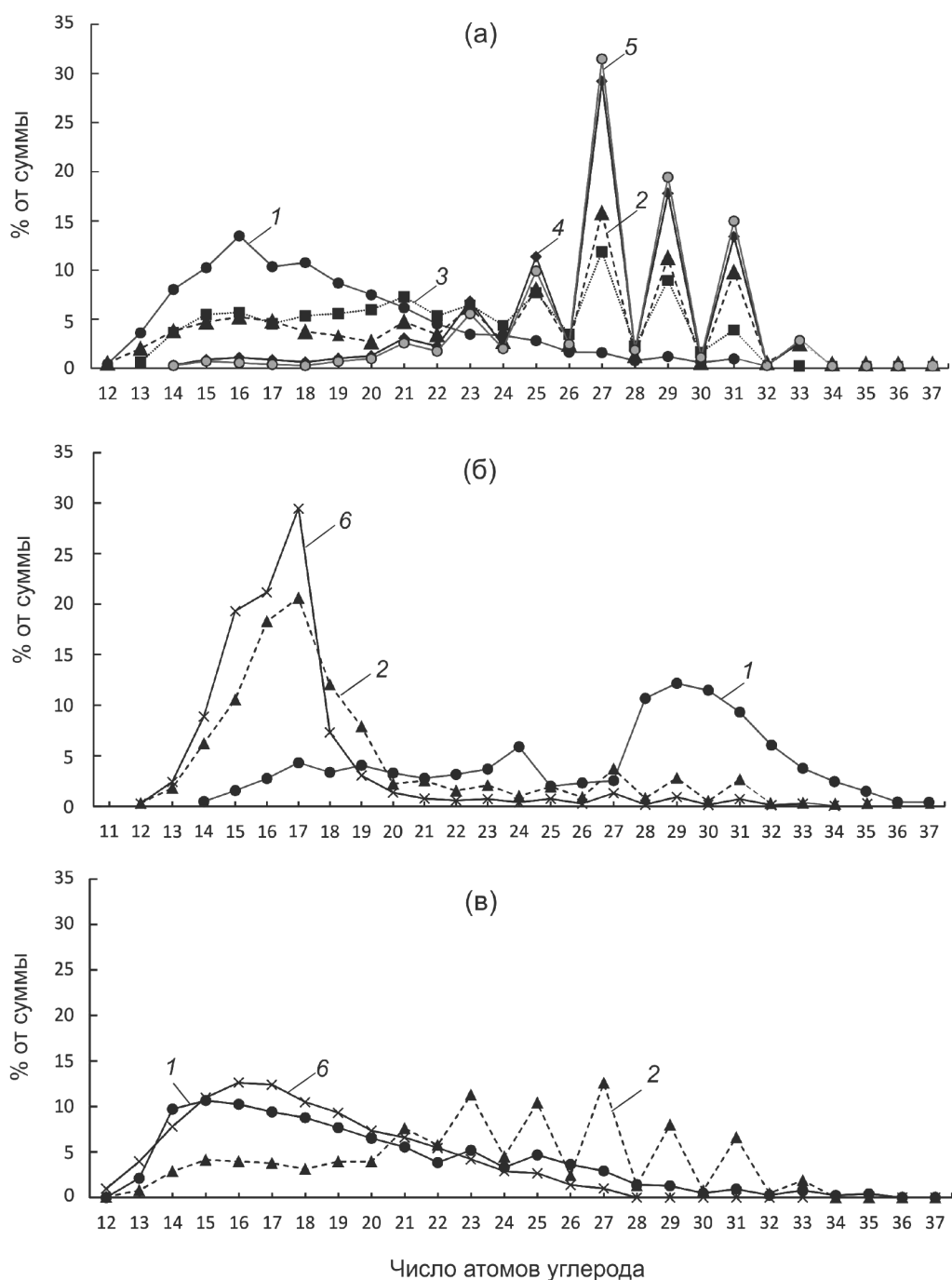


Рис. 3. Состав алканов в донных осадках: (а) – в 2018 г.; (б) – в 2020 г.; (в) – в 2023 г. 1 – причал пос. Черский, ст. Н-7; 2 – порт Зеленый Мыс, ст. Н-6; 3 – пос. Петушки, ст. П-3; 4 – интегральная проба р. Колыма от пос. Петушки к устью реки (~45 км), 5 – интегральная проба ВСМ, бухта Амбарчик, 6 – порт Зеленый Мыс, ст. Н-5. Расположение станций указано на рис. 1.

алкан фитопланктона $n\text{-C}_{17}$, и соотношение L/H составило 13.49 (табл. 2, рис. 36). Плавное распределение алканов в высокомолекулярной области приводит к низким величинам CPI , что характерно для нефтяных УВ. Соотношение $(Pr + Ph)/(C_{17} + C_{18})$ в 2020 г. в порту и пос. Черский было максимальным за весь период наблюдений, и достигало значений 5.89 (ст. Н-6) и 3.76

(ст. Н-7). Содержание изопреноидов в осадках этих станций также было повышенным и составляло 35.2 и 52.5%, соответственно (табл. 2).

Установленный состав алканов является типичным для рассеянных нефтяных антропогенных УВ, прошедших трансформационные процессы [12, 30]. Низкотемпературная часть хроматограмм иллюстрирует роль испарения и биodeградации

Таблица 3. Изменчивость концентраций ХБ и его группового компонентного состава устьевой области Колымы в разные годы исследования

Район	ХБ, мкг/г	АУВ, мкг/г	Групповой состав ХБ, %			
			УВ	Бенз.*	С/б.**	Асф.***
2018 г.						
Причал для маломерных судов пос. Черский	61	47	67.6	5.7	19.5	7.2
Морпорт Зеленый Мыс	370–551	155–132	23.5–41.8	7.0–12.3	44.9–51.5	1.01–18.0
2020 г.						
Причал для маломерных судов пос. Черский	524	225	43.0	7.0	37.2	12.8
Морпорт Зеленый Мыс	4518–5302	3989–4727	88.3–89.2	2.5–1.1	8.0–8.8	1.3–0.9
2023 г.						
Причал для маломерных судов пос. Черский	156	117	75.0	39.8	17.6	3.4
Морпорт Зеленый Мыс	221–541	119–457	53.8–84.4	5.1–14.7	10.4–30.0	0.1–1.6

* — бензольные смолы;

** — спиртобензольные смолы;

*** — асфальтены.

нефтяных алканов в процессе седиментации. В донных осадках нефтяные УВ фиксируются в том случае, когда скорость осаждения превышает скорость трансформации. Первыми при микробной трансформации нефтяных УВ исчезают алканы, затем изо-алканы, при этом увеличивается роль нафтоароматического горба [18, 29]. Кроме того, как было отмечено ранее [11], нефтяные УВ могут способствовать интенсификации биохимических процессов. Возможно, этим обусловлено увеличение алкана $n\text{-C}_{17}$ в составе АУВ.

В 2023 г. концентрации ХБ в поверхностных донных осадках снизились практически до уровня 2018 г.: ст. Н-5 — 541 мкг/г, ст. Н-6 — 221 мкг/г также, как и АУВ — 119 и 457 мкг/г, соответственно (табл. 3). При этом групповой состав осадков имел нефтяной характер, на что указывало преобладание углеводородных компонентов над смолами и асфальтенами, а содержание УВ достигало 84.4% (табл. 3). В составе алканов значения СРІ колебались около 1 за исключением ст. Н-6 в портовой акватории, где СРІ составило 2.39 (табл. 2). Трансформация n -алканов привела к тому, что нефтяной характер АУВ был установлен только в отдельных пробах. Даже в порту Зеленый Мыс в их составе преобладали терригенные нечетные гомологи $n\text{-C}_{25}\text{--C}_{31}$ (рис. 3в).

Концентрации ПАУ в донных осадках в 2018 г. изменялись в диапазоне 28–970 нг/г (табл. 1). На их распределение литотип осадков не оказывает влияния, так как не наблюдалось зависимости между влажностью осадков и содержанием

ПАУ — $r = 0.085$. Тем не менее, распределение органических веществ оказывали влияние на их содержание, так как $r(\text{C}_{\text{орг}}\text{--ПАУ}) = 0.66$. Концентрации ПАУ, так же как АУВ, резко увеличивались в осадках порта Зеленый Мыс на станциях Н-5 и Н-6 до 900–970 нг/г (табл. 1). Пониженные величины установлены в осадках бухты Амбарчик, но дисперсия их значений выше, чем для АУВ, так как при средней концентрации 41 нг/г стандартное отклонение составило 11 нг/г (28%), а для АУВ соответственно 13.8 и 1.6 мкг/г (12%). Однако, как и для АУВ при сравнительно низком содержании ПАУ на ст. Н-7 (37 нг/г), их состав свидетельствовал о влиянии нефтяных УВ (рис. 4), так как наряду с ФЕН происходило увеличение 1-МеНАФ — маркера нефтяного происхождения полиаренов [18, 19]. При этом сумма гомологов НАФ составляла 47–48% от общей концентрации ПАУ, на ст. К-3 — 25%, а на станциях Н-5, Н-6 и П-3 — всего 15–20%. На этих трех станциях, так же как на ст. К-3, максимальная концентрация присуща природному гомологу — фенантрону.

Таким образом, на распределение АУВ в устьевой области Колымы наряду с литотипом осадков оказывает влияние их поступление с нефтепродуктами. Аккумуляция нефтяных УВ происходит в осадках причала пос. Черский и порта Зеленый Мыс. Об этом свидетельствуют: состав ХБ, характер ИК-спектров, а также состав алканов и ПАУ. Последующие исследования в акваториях причала пос. Черский, порта Зеленый Мыс и причала Нижнеколымской нефтебазы также

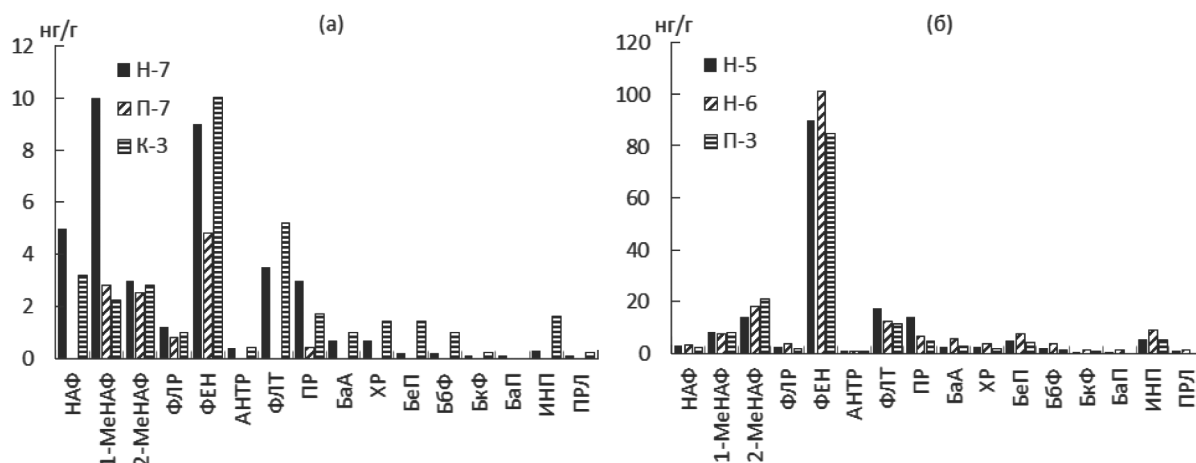


Рис. 4. Состав ПАУ поверхностного слоя донных осадков на отдельных станциях

установили довольно высокие концентрации АУВ, особенно в 2020 г. (табл. 3). Из материалов Госдокладов “О состоянии и охране окружающей среды Республики Саха (Якутия)” [5, 7] известно, что судоходные компании сбрасывают загрязняющие вещества со станции зачистки сточных и подсланевых вод. Поэтому столь высокие концентрации АУВ в 2020 г. могут быть связаны с залповым сбросом нефтепродуктов. Последнее привело к большому диапазону величин в донных осадках и средним значениям, которые даже ниже стандартного отклонения. В частности, в осадках морпорта Зеленый Мыс при среднем содержании 827 мкг/г, стандартное отклонение составило 1700 мкг/г.

Кроме того, большое значение для этого района имеет поступление УВ в море во взвеси с водами Колымы, и их осаждение при смешении речных вод с морскими. Было установлено, что вынос Колымы в виде плюма распространялся на северо-восток на расстояние ~ 350 км [12, 17]. При этом содержание взвеси в плюме на взморье Колымы уменьшилось в 8.5 раз (с 1.15 до 0.17 мг/л), а содержание АУВ – в 2 раза (от 3.2 до 1.6 мкг/л). Состав алканов был преимущественно, как и в бухте Амбарчик, терригенным [12], что типично для алканов ВСМ [14].

При смешении речных и морских вод происходит выпадение взвеси, которая аккумулируется донными осадками. Эти процессы способствуют концентрированию нефтяных загрязняющих веществ в осадках отдельных акваторий, в основном портовых. Поэтому состав алканов и ПАУ в 2018 г. был нефтяным в районе причала для маломерных судов (ст. Н-7) и в меньшей степени в акватории пос. Петушки на станции П-3 и в порту Зеленый Мыс на станции Н-6.

Необходимо отметить, что в морских донных осадках доля АУВ в составе $C_{орг}$ обычно <1% [11],

что наблюдается в осадках бухты Амбарчик (в среднем 0.13%). Эти результаты близки к нашим данным, полученным в 2017 г., где на барьере р. Колыма – ВСМ содержание АУВ в составе $C_{орг}$ составило всего 0.15% [12]. Однако на двух станциях – П-7 и П-3 в 2018 г. доля АУВ в составе $C_{орг}$ оказалась равной 5.0 и 1.3%, что косвенно может свидетельствовать о наличии в этих осадках нефтепродуктов.

Несмотря на то, что основной источник АУВ фитопланктон, и в прибрежных промышленных районах также нефтяное загрязнение [11, 18], а основной источник ПАУ – продукты горения и в меньшей степени нефтяное загрязнение [19], между распределением концентраций разных углеводородных классов установлена зависимость: $r(\text{АУВ} - \text{ПАУ}) = 0.83$. Возможно, это связано с тем, что УВ уже в значительной степени трансформированы, на что указывают ИК-спектры ХБ, а также состав алканов, где в большинстве проб доминируют терригенные гомологи. Даже при низких арктических температурах происходит разложение нефтяных УВ, особенно под влиянием ветровых процессов [11].

Оценить происхождение органического вещества в поверхностном слое осадков ВСМ можно по соотношению высокомолекулярных алканов (основной источник которых наземная растительность) к низкомолекулярным (основной источник которых фитопланктон и фитобентос). Для осадков ВСМ доля терригенных алканов оценивалась в 0.15% [27], а в эстуариях Енисей и Обь – в 0.037% [14]. Необходимо учитывать, что вынос терригенного органического вещества из водосбора нижнего течения Колымы происходит при дренировании многолетнемерзлых пород термоабразионных побережий, где содержание $C_{орг}$ может достигать 8% [14].

ВЫВОДЫ

Содержание органических соединений в донных осадках устьевой области Колымы изменялось в 2018 г. в диапазоне: $C_{орг}$ — от 0.08 до 3.28%, ХБ — от 56 до 551 мкг/г, УВ — от 7 до 318 мкг/г, а ПАУ — от 37 до 970 нг/г. Несмотря на то, что наиболее высокие концентрации ХБ и УВ установлены в осадках морпорта Зеленый Мыс, согласно составу алканов и ПАУ наиболее загрязнен нефтепродуктами осадок причала для маломерных судов пос. Черский.

Трансформация нефтепродуктов приводит к тому, что даже при высоких концентрациях АУВ в донных осадках в составе алканов в низкомолекулярной области фиксируются автохтонные гомологи ($n-C_{16}-C_{17}$), так как нефтяные УВ способствуют их образованию. Поэтому нефтяной характер алканов установлен только в отдельных пробах. Даже в порту Зеленый Мыс в их составе преобладали терригенные нечетные гомологи с максимумами на $n-C_{25,27}$.

Выпадение нефтяных УВ при смешении речных и морских вод приводит к очищению вод Колымы в устьевой области. Поэтому в донных осадках бухты Амбарчик не только уменьшаются концентрации АУВ и ПАУ, но и изменяется их состав, который становится преимущественно терригенным, скорее всего, под влиянием маргинального фильтра р. Колыма.

Благодарности. Авторы благодарят А.В. Медведева за помощь в оформлении рисунков.

Источник финансирования. Результаты работы получены в рамках Госзаданий № 122011200369-1 и FMWE-2024-0020 с использованием научного оборудования ЦКП ФИЦ ЯНЦ СО РАН.

Конфликт интересов. У авторов данной работы отсутствует конфликт интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. 318 с.
2. Василевская Л.Н., Стоцкунте Ю.В. Анализ многолетней изменчивости атмосферных осадков и высоты снежного покрова на северо-востоке России за 1966–2014 гг. // Ученые записки Казанского университета. Серия: Естественные науки. 2017. Т. 159. № 4. С. 681–699.
3. Гавшин В.М., Лапухов С.В., Сараев С.В. Геохимия литогенеза в условиях сероводородного загрязнения (Черное море). М.: Наука, 1988. 194 с.
4. Глязнецова Ю.С., Зуева И.Н., Чалая О.Н. и др. Нефтезагрязнение почвогрунтов и донных отложений на территории Якутии (состав, распространение, трансформация). Якутск: Асхаан, 2010. 160 с.
5. Государственный доклад о состоянии и охране окружающей среды Республики Саха (Якутия) за 2015 год. URL: <https://minpriroda.sakha.gov.ru/uploads/ckfinder/userfiles/2021/04/13/files/ГД%202015.pdf> (дата обращения: 28.07.2024).
6. Государственный доклад о состоянии и охране окружающей среды Республики Саха (Якутия) за 2018 год. URL: <https://minpriroda.sakha.gov.ru/uploads/ckfinder/userfiles/2021/04/13/files/%D0%93%D0%94%202018.pdf> (дата обращения: 28.07.2024).
7. Государственный доклад о состоянии и охране окружающей среды Республики Саха (Якутия) за 2022 год. URL: [https://minpriroda.sakha.gov.ru/uploads/ckfinder/userfiles/2024/03/26/files/1_%20Государственный%20доклад%20о%20состоянии%20ООС%20РС\(Я\)%20в%202022г__6602240097f8a.pdf](https://minpriroda.sakha.gov.ru/uploads/ckfinder/userfiles/2024/03/26/files/1_%20Государственный%20доклад%20о%20состоянии%20ООС%20РС(Я)%20в%202022г__6602240097f8a.pdf) (дата обращения: 28.07.2024).
8. Григорьев М.Н., Большаков Д.Ю., Овердун П. и др. Эволюция многолетней мерзлоты в береговой зоне и на шельфе Восточной Сибири. СПб: ААНИИ, 2020. С. 55–58.
9. Григорьев М.Н., Максимов Г.Т. Формирование и деградация многолетней мерзлоты на шельфе арктических морей // Моря России: Год науки и технологий в РФ — Десятилетие наук об океане ООН. МГИ, 2021. С. 231–233.
10. Магрицкий Д.В., Фролова Н.Л., Агафонова С.А. и др. Гидрологические условия в устье реки Колымы летом 2019 года // Вестник Московского университета. Серия 5: География. 2022. № 1. С. 134–151.
11. Немировская И.А. Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М.: Научный мир, 2013. 432 с.
12. Немировская И.А. Распределение и происхождение углеводородов на трансарктическом разрезе через моря Сибири // Океанология. 2021. Т. 61. № 2. С. 209–219.
13. Никаноров А.М., Брызгалов В.А., Косменко Л.С. и др. Устьевая область р. Колыма в современных условиях антропогенного воздействия // Метрология и гидрология. 2011. № 8. С. 74–88.
14. Романкевич Е.А., Ветров А.А. Углерод в Мировом океане. М.: ГЕОС, 2021. 352 с.
15. Успенский В.А., Радченко О.А., Горская А.И. и др. Методы битуминологических исследований. Задачи исследований и пути их разработки. Л.: Недра, 1975. 319 с.
16. Стоцкунте Ю.В., Василевская Л.Н. Многолетние изменения температуры воздуха и почвы на крайнем северо-востоке России // Географический вестник. 2016. № 2(37). С. 84–96.
17. Флинт М.В. Состояние проблемы в обосновании необходимости комплексных исследований экосистем морей Сибирской Арктики // Экосистемы морей Сибирской Арктики. М.: АПР, 2021. С. 3–125.
18. AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme), Ch. 4, Sources, Inputs and Concentrations of Petroleum Hydrocarbons, Polycyclic Aromatic

- Hydrocarbons, and other Contaminants Related to Oil and Gas Activities in the Arctic, Oslo: AMAP, 2007.
19. AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme): Chemicals of Emerging Arctic Concern, Oslo, Norway, 2017.
 20. Glyaznetsova Yu.S., Zueva I.N., Chalaya O.N. et al. Features of bitumoids composition of bottom sediments of the coastal zone of the East Siberian Sea // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 2018. № 193. P. 012009
<https://doi.org/10.1088/1755-1315/193/1/012009>
 21. Gordeev V.V., Pokrovsky O.S., Zhulidov A.V. et al. Dissolved major and trace elements in the largest Eurasian Arctic rivers: Ob', Yenisey, Lena and Kolyma // Water. 2024. № 16(2). P. 316.
<https://doi.org/10.3390/w16020316>
 22. Lifshits S., Glyaznetsova Yu., Erofeevskaya L. et al. Effect of oil pollution on the ecological condition of soils and bottom sediments of the arctic region (Yakutia) // Environmental Pollution. 2021. V. 288. P. 117680.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117680>
 23. McClelland J.W., Dery S.J., Peterson B.J. et al. A pan-arctic evaluation of changes in river discharge during the latter half of the 20th century // Geophysical Research letters. 2006. V. 33. L06715.
<https://doi.org/10.1029/2006GL025753>
 24. McClelland J.W., Tank S.E., Spencer R.G.M. et al. Coordination and Sustainability of River Observing Activities in the Arctic // Arctic. 2015. V. 68. № 5. suppl. 1.
<https://doi.org/10.14430/arctic4448>
 25. Monitoring of Hazardous Substances in the White Sea and Pechora Sea: Harmonisation with OSPAR's Coordinated Environmental Monitoring Programme (CEMP). Tromsø: Akvaplan-niva, 2011.
 26. Nemirovskaya I.A., Glyaznetsova Yu.S. The content and composition of organic compounds in the bottom sediments of the Norilsk-Pyasina water system one year after the accidental spill of diesel fuel // Marine Pollution Bulletin. 2024. V. 199. P. 115990.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.115990>
 27. Petrova V.I., Batova G.I., Zinchenko A.G. et al. The East. Siberian Sea: distribution, sources and burial organic carbon // In: Stein R., Macdonald R.W. (Eds.). The organic Carbon cycles in the Arctic Ocean. Berlin: Springer, 2004. P. 204–212.
 28. Suzuki K., Park H., Makarieva O. et al. Effect of permafrost thawing on discharge of the Kolyma river, Northeastern Siberia // Remote Sens. 2021. № 13(21). P. 4389.
<https://doi.org/10.3390/rs13214389>
 29. Szuminska D., Kozio K., Chalov S.R. et al. Reemission of inorganic pollution from permafrost? A freshwater hydrochemistry study in the lower Kolyma basin (North-East Siberia) // Land Degradation and Development. 2023. V. 34. № 17. P. 5591–5605.
<https://doi.org/10.1002/ldr.4866>
 30. Yunker M.B., Macdonald R.W., Ross P.S. et al. Alkane and PAH provenance and potential bioavailability in coastal marine sediments subject to a gradient of anthropogenic sources in British Columbia, Canada // Organic Geochemistry. 2015. № 89–90. P. 80–116.

FEATURES OF DISTRIBUTION AND COMPOSITION OF ORGANIC COMPOUNDS IN BOTTOM SEDIMENTS OF THE KOLYMA MOUTH AREA

Yu. S. Glyaznetsova^{a, *}, I. A. Nemirovskaya^{b, **}

^a Federal Research Center “Yakutsk Science Center SB RAS”, Institute of Oil and Gas Problems,
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Yakutsk, Russia

^b Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

* e-mail: glyaz1408@mail.ru

** e-mail: nemir44@mail.ru

The article presents the results of the study of chloroform bitumen (CB), organic carbon (C_{org}), aliphatic (AHCs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the bottom sediments of the Kolyma estuary. It study found that the sediments of the pier for small vessels in the village of Chersky, as well as in the port of Zeleny Mys, are the most polluted with oil products (according to the IR spectra, composition of alkanes and PAHs). In 2018, the concentrations varied in the range of 35–318 µg/g for AHCs, 37–970 ng/g for PAHs. In the sediments of the river itself and the Ambarchik Bay of the East Siberian Sea, the concentrations of hydrocarbons were significantly lower: 71–25 µg/g for AHCs, and 28–100 ng/g for PAHs, terrigenous compounds of natural origin dominated in their composition. Local hydrocarbon pollution settles in the mouth of the Kolyma and does not enter open sea waters (the influence of the river's marginal filter is possible). In subsequent years, hydrocarbon concentrations in port waters changed depending on emissions of petroleum products.

Keywords: bottom sediments, Kolyma River, East Siberian Sea, chloroform bitumoid, hydrocarbons, alkanes, polycyclic aromatic hydrocarbons