

ПРИРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ  
И ДИНАМИКА ГЕОСИСТЕМ

УДК 504.054

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ В МАРГИНАЛЬНОМ ФИЛЬТРЕ  
СЕВЕРНОЙ ДВИНЫ

© 2018 г. И. А. Немировская<sup>1</sup>, А. П. Хаустов<sup>2,\*</sup>, М. М. Редина<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

\*e-mail: khaustov-ap@rudn.ru

Поступила в редакцию 17.06.2018 г.

Принята в печать 27.07.2018 г.

На основе экспериментальных данных рассмотрены процессы фазовых переходов полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) на геохимических барьерах в компонентах аквальной системы маргинального фильтра р. Северной Двины. Проведен анализ поведения наиболее распространенных в регионе ПАУ. Показана роль ПАУ как надежного индикатора формирования и взаимодействия компонентов аквальной системы в пределах маргинального фильтра, учитывая и развитие техногенных процессов. Сформирована феноменологическая модель миграции и образования ассоциаций наиболее стойких соединений в пределах геохимических барьеров. Показана преимущественная возможность миграции ПАУ на взвешенном материале, в том числе биоте. Специфика химических структур ПАУ определяет особенности перехода ПАУ в различных зонах маргинального фильтра при взаимодействии в системе “снег–лед”, “лед–вода”, “вода–взвеси”, “вода–донные отложения”. Оценена взаимосвязь между важнейшими физико-химическими свойствами ПАУ как факторами их миграционной активности и реальным распределением активности миграции и трансформации комплексов ПАУ в различных зонах маргинального фильтра. Определены активные и пассивные ПАУ с точки зрения их миграции и аккумуляции в компонентах аквальных систем. Проведена типизация ПАУ по условиям миграции через барьеры с учетом их основных физико-химических свойств.

*Ключевые слова:* геохимический барьер, полициклические ароматические углеводороды, маргинальный фильтр, взвеси, донные отложения, снег, лед, сестон

DOI: 10.1134/S2587556618060122

**Постановка проблемы.** Процессы перераспределения химических веществ (в том числе техногенных) в фазовых переходах океанической системы изучены слабо. Такие переходы подразделяются на отдельные структурные компоненты, формирующие океан как целостную систему. Обычно выделяют два генеральных направления связей мегасистемы океана: “атмосфера–океан” и “океан–донные отложения”. Очевидно, что эти связи усложняются разнообразием подчиненных, локальных взаимодействий: “атмосфера–поверхность океана – океаническая толща – дно”, “атмосфера–снег–лед”; “вода–биота–донные отложения”; “океаническая вода–ледяной покров”; “реки – моря – механические и органические взвеси – донные отложения” и др.

С позиций геохимии это границы преобразования, накопления, консервации или рассеивания веществ и энергии. Они подразделяются на *границы-барьеры* (“вода–лед”, “вода–дно” и др.) в классическом понимании А.И. Перельмана и *границы-разделы*. Последний тип представлен

стратонами: “вода–вода”, “осадок–осадок” и др. [6]. В теории систем такое подразделение принципиально, так как возможно придание различных функций экстенсивным и интенсивным параметрам, свойствам и поведению компонентов в создании миграционных потоков веществ и энергии.

Таким образом, границы – необходимый структурный элемент самоорганизующихся систем. Разнообразие резонансных форм устойчивых связей в системе приводит к неустойчивости границ. Это парадоксальное суждение приводит к принципиальному пересмотру функций геохимических барьеров (ГХБ). Границы могут определять нелинейность многих процессов. Отсюда следует, что эволюция систем может происходить из пограничных областей или их пограничных состояний [8, 9].

В статье наибольшее внимание уделяется границам раздела сред, находящихся в различных агрегатных состояниях. Именно здесь происходит выборочная максимизация массообмена за счет

градиента физико-химических параметров на разделе фаз. Под фазой понимается физически однородная часть (элемент) системы, ограниченная поверхностью раздела, по которой ее (хотя бы условно) можно отделить от других. Огромный интерес представляет зона взаимодействия речных и морских вод или границы барьеров “речная вода—морская вода—донные отложения”. Такое взаимодействие наиболее удачно интерпретируется в рамках понятия “маргинальный фильтр” по А.П. Лисицыну [1].

Дело в том, что каждый из слоев условно может быть разделен *динамическими границами-барьерами*, с различной степенью взаимодействия стратонов, что обуславливает развитие внутренних процессов, дающих начало эволюции нелинейных систем через автоколебания. Это подтверждается кинетикой реакций между соединениями различных классов, в том числе ПАУ, присутствующими в воде.

**Методика исследований** основана на представлениях о способности нефти и нефтепродуктов (НП) к естественному разложению в различных фазовых состояниях океанической системы. Нефть — уникальное природное соединение. Вещественный состав при ее попадании в экосистему во многом определяет степень деградации. Чем сложнее атомно-молекулярные структуры (АМС) углеводородных (УВ) соединений, тем менее интенсивны процессы естественного разложения нефти и НП. Так, более растворимые алканы деградируют первыми, а циклоалканы или нафтены (их до 60% основы нефти) весьма устойчивы к внешним воздействиям.

ПАУ в силу своих структурных особенностей могут наиболее репрезентативно отражать суть кинетики процессов вертикальной и горизонтальной миграции естественных и техногенных потоков УВ. Для ПАУ характерны преимущественно реакции электрофильного замещения, что приводит к формированию специфических процессов, происходящих при фазовых переходах, по сравнению с веществами, для которых характерны реакции присоединения. Например, гидрофобные свойства ПАУ предполагают активизацию процессов вертикальной миграции вещества в атмосфере и воде с участием взвесей. На ГХБ “снег—лед” процессы трансформации и концентрации ПАУ обусловлены структурными свойствами снежного покрова, его высотой, плотностью, влажностью, колебаниями температуры воздуха. Для льда это текстурные свойства, его взаимодействия в системе “снег—вода”, изменение мощности с позиций структурной дифференциации УВ загрязнений из аэрозолей в криозоли и далее в ледяной покров. Перечисленные процессы формируют дисперсную неустойчивую систему, где в первую очередь создаются условия

для миграции относительно легких УВ (примерно до  $C_{20}-C_{22}$ ). Более тяжелые фракции сорбируются капиллярными каналами и каналами стока во льду, препятствуя более активной вертикальной миграции УВ и их испарению. Так проявляются процессы фракционирования по отношению к веществам-мигрантам.

ПАУ представлены липофильными молекулами и обычно имеют плоскую структуру за счет ароматической природы. Отсюда тенденция к адсорбции ко многим поверхностям. С другой стороны, их низкая растворимость объясняет отсутствие высоких концентраций в пресных водах. Традиционные представители ПАУ в воде — нафталин (Naph), флуорантен (Flu), фенантрен (Phen), пирен (Py) и антрацен (An). Они более растворимы, чем тяжелые ПАУ, имеющие 5–8 бензольных колец. Следовательно, легкие ПАУ — хороший индикатор многих процессов (например, загрязнения) в случае роста концентрации суммы ПАУ в водах. В целом в питьевых водах уровни ПАУ изменяются весьма значительно: от 1 нг/дм<sup>3</sup> до 11 мкг/дм<sup>3</sup>. Нормы ВОЗ допускают содержание суммы ПАУ 200 нг/дм<sup>3</sup>, а ПДК бенз(а)пирена (BaP) составляет 0.3–0.2 нг/дм<sup>3</sup> [12].

Несмотря на крайне низкие концентрации, научный интерес к ПАУ огромен, что связано с их высокой токсичностью и тотальным распространением. В России для ПАУ в воде установлены следующие ПДК: 10 мкг/дм<sup>3</sup> для Naph и 5 нг/дм<sup>3</sup> для BaP в питьевой воде; 10 мкг/дм<sup>3</sup> для Naph и 10 нг/дм<sup>3</sup> для BaP в воде хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования; 4 мкг/дм<sup>3</sup> для Naph в воде рыбохозяйственного значения. При этом сопоставление отечественных и зарубежных нормативов не всегда возможно из-за различных подходов к нормированию [11–13, 16]. Сочетания ПАУ с другими веществами могут усиливать токсичность сред (эффект синергизма).

Индикаторы *промышленного загрязнения* — Py, Flu, 1.12-бензперилен, 3.4-бензфлуорантен и 2.3-о-фениленпирен. Однако все эти УВ крайне редко анализируются в окружающей среде, а тем более в гидробионтах, хотя могут выступать в качестве факторов экологического риска и представлять угрозу воспроизводству биоте. В зависимости от генезиса ПАУ дифференцируются: для объектов *пирогенной* природы типичны перилен (Py) и BaP; *нафтигенез* характеризуется накоплением и трансформацией *фенантронов*; для *биогенеза* репрезентативны *фенантроны*, *хризены* и *перилены* [7 и др.].

В России с 1930-х годов традиционно для оценки поведения всей гаммы ПАУ применяют данные о BaP (он легко определяется по характерному спектру). Однако как универсальный индикатор ПАУ-загрязнений он уступает Phen,

флуорену, Flu, хризену (Chr), Py, Naph и др. ПАУ вследствие их плохой растворимости в воде, невысокой стабильности и низких содержаний в других средах, в том числе и в источниках эмиссии [7]. Поэтому в данной работе рекомендуется в качестве приоритетных ПАУ рассмотреть УВ, которые в наибольшей степени трансформируют биосферу и обладают при этом наибольшей распространенностью и стабильностью. Два этих свойства ПАУ в большей степени обусловлены атомно-молекулярными структурами и масштабами выбросов в окружающую среду.

Таким образом, ПАУ могут рассматриваться в качестве трассеров для процессов природного и техногенного генезиса. Наши расчеты указывают на отсутствие связей ПАУ с макро-, мезо- и микроэлементами химического состава в воде, вытяжках из горных пород (грунтов). В то же время многие исследования констатируют наличие связей, или даже генерацию ПАУ и других нефтяных УВ (циклических) за счет органических веществ и, в частности, липоидов.

Учитывая сложность структурных связей в неравновесных системах, в обращение было введено понятие *аквальная геосистема* [6] как единое пространство, в котором компоненты водных объектов находятся в системной связи друг с другом. Нами такое единство представлено в виде системы (рис. 1).

**ПАУ в аэрозолях и криозолях.** Роль снега в загрязнении атмосферы ПАУ состоит в выведении из атмосферы твердых аэрозолей и растворенных загрязнителей. Аэрозолям свойственно сорбировать отдельные газообразные выбросы. Эти процессы затрагивают и локальный, и сверхдальний переносы. По отношению к ПАУ атмосферный процесс биодegradации замедлен, а снеговая толща позволяет количественно (кг, т/год · км<sup>2</sup>) оценить и экстраполировать мощность техногенного пресса за зимний период.

По данным экспериментов лед способен аккумулировать с поверхности воды НП в количестве ¼ их массы. Однако компоненты НП аккумулируются с различной скоростью и активностью. Снег активно препятствует (до таяния, образования снежиц) интенсивному проникновению аэрогенных загрязнителей в лед. Миграция УВ на примере дизельного топлива в ледяном покрове по данным экспериментов [2, 5] объясняется конвективным их переносом за счет движения насыщающей лед влаги (смеси рассола и НП). Такой вид вертикальной миграции может пронизывать всю толщу, а УВ попадают в воду со скоростью 120–180 мкг/см · сут. При этом диффузионный (молекулярный) перенос не может обеспечить такую интенсивность миграции НП через ледяную толщу [5].

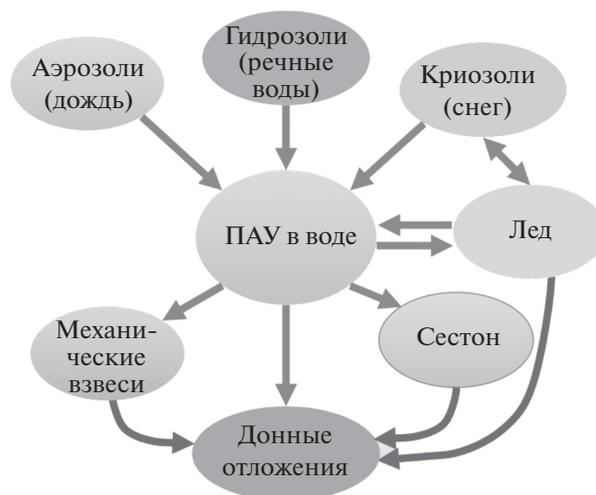


Рис. 1. Взаимодействие элементов в неравновесной аквальной системе (поток УВ).

При формировании состава ПАУ ледяного покрова предполагается интенсивное влияние двух источников: поступление с криозолями и вовлечение в процесс кристаллизации вод из водоемов. Подчеркнем, что такие механизмы формирования химического состава льда принципиально различны — это отчетливо идентифицируется ассоциациями ПАУ и их коэффициентами перехода в системе “снег–лед” и “вода–лед”. Во многом эти различия определяются гидрологическими процессами льдообразования.

Так, незначительные различия между суммами ПАУ для верхней кромки льда и снежного покрова в условиях реки свидетельствуют об их поступлении преимущественно из атмосферы на уже сформированный ледовый покров. Несмотря на то что в снежном покрове доминируют перилен (Pl), Flu и Py, в лед интенсивно переходят Naph, Phen, Py и др. Скорее всего, такое фракционирование можно объяснить переходом УВ на твердых аэрозолях и в результате периодического таяния снега на поверхности льда. Далее они по каналам поступают с водной фазой. Это подтверждается высокими содержаниями Naph, имеющего высокий коэффициент растворимости в воде.

Типоморфные элементы, определяющие геохимическое своеобразие льда относительно ПАУ, существенно различаются для всех рассмотренных станций. С позиций накопления в условиях моря это будет хризен (Chr), а с учетом точности анализов, возможно, еще Pl и Phen. Такой узкий круг ПАУ свидетельствует о морском генезисе льда с уже сложившимся химическим составом и структурой в системе потоков веществ.

Морская вода — не только важнейший накопитель поступивших из атмосферы ПАУ, но и эф-

фективная транспортная среда, обеспечивающая перенос загрязнителей, в том числе к прибрежным районам. Экспериментально доказано [5], что скорость миграции УВ вверх по капиллярам и каналам стока может достигать 8 см/сут, а нефть с поверхности водоема может мигрировать в течение месяца через ледяной покров мощностью до 1.2 м. При формировании льда в условиях малых градиентов температур лед становится пористым (около 100 см<sup>3</sup>/кг), а нижние слои отличаются повышенной сорбционной емкостью, особенно при формировании однолетних льдов.

**ПАУ в воде, на органических и минеральных взвесах.** Важнейший источник ПАУ в водоемах — атмосферный перенос на твердых частицах. Сорбционные эффекты зависят от диаметра частиц и органической составляющей дисперсного комплекса во взвесах. Содержание органической компоненты в воде изменяется от 10 до 70% и зависит от географического положения. Ее генезис может быть природным (пожары, пылевые поступления) и техногенным. Большое значение в растворенных органических веществах имеют гуминовые кислоты, которые могут составлять до 60–70% их общего содержания в природных водах. Экспериментами доказано, что именно они в коллоидной форме активно сорбируют молекулы ПАУ. Присутствие в коллоидах липидов обеспечивает активный транспорт Phen и других низкомолекулярных ПАУ, в том числе и через пористые среды.

В растворенной форме в воде рек преобладают ПАУ с четырьмя кольцами: Flu, Py, бенз(а)антрацен, Chg [10]. Аналогичная картина сорбции наблюдается и на взвесах. Для идентификации процессов фракционирования между водой и взвесью авторы провели пересчет концентрации ПАУ на 1 г сухого вещества. Соединения ПАУ в реках залива Петра Великого на взвесах составили от 217 нг/г до 1643 нг/г и пропорциональны между концентрациями ПАУ, измеренными в нг/дм<sup>3</sup>. В процессе исследований выявлена высокая концентрация Flu на взвесах, что объясняется его антропогенным происхождением. В донных отложениях рек идет накопление всех ПАУ, но также доминируют тяжелые.

ПАУ с относительно высокими константами Генри (Naph, алкилнафталины, флуорен, Phen) испаряются из воды в первую очередь. ПАУ с более высокими молекулярными весами распределяются между водной и твердой (частицы) или коллоидной фазами. Так, поверхностные и придонные воды Чесапикского залива содержат в среднем 8.71 нг/дм<sup>3</sup> и 14.1 нг/дм<sup>3</sup> суммы взвешенных частиц, на которых сорбируется от 18 до 86% индивидуальных ПАУ. Остальные ПАУ ассоциированы с растворенной и коллоидной фазами [17]. Общая тенденция для объемов ПАУ, сорби-

рованных на взвешенной фазе, — *возрастание их концентраций с ростом молекулярного веса* (от 17% в твердой фазе для флуорена до 86% в твердой фазе для бенз(к)флуорантена). Приповерхностные воды с концентрацией 0.9–4.9 нг/дм<sup>3</sup> содержат в растворенной форме 0.46–1.52 нг/дм<sup>3</sup> Phen и 0.03–0.06 нг/дм<sup>3</sup> BaP.

По данным [17], все ПАУ массами 228–278 были обнаружены в растворенной фазе образцов воды в зоне взаимодействия на придельтовом участке р. Маккензи моря Бофорта. Присутствие 4–6-кольцевых ПАУ показывает, что тяжелые ПАУ также транспортируются в *растворенной фазе* рекой до зоны влияния моря, где они становятся более биодоступными по сравнению с условиями водотока. В реке и на шельфе суммарная концентрация ПАУ в *растворенной фазе мало изменяется по сезонам и при изменениях концентраций растворенных частиц в водной толще*. Это очень важный вывод, указывающий, что формирование ионно-солевого состава рек и ПАУ в природных водах имеет принципиальные различия. Если в первом случае общая минерализация и изменчивость химического состава (в том числе биогенных компонентов) в воде обусловлены преимущественно растворимостью соединений, то для ПАУ принципиально наличие растворенных органических веществ, механических и органических взвесей, на которых они мигрируют. Поэтому объяснение низких концентраций ПАУ в водах лишь их малой растворимостью, по крайней мере, неправомерно. Таким образом, важнейшее свойство ПАУ — *их избирательность к сорбции* на твердых (органических и минеральных) частицах, коллоидах, в биомассе в зависимости от строения молекул ПАУ, солености, температуры и гидрофизических особенностей водоема.

Разграничение растворенных взвешенных и диспергированных форм УВ в аквальных системах весьма условно и не всегда возможно. Как правило, к растворенным формам относят часть УВ, которая проходит через фильтры диаметром 0.45–1.0 мкм (стекловолоконные фильтры GF/F), а к взвесям относят то, что остается на этих фильтрах. Схема анализа органических соединений в воде, взвесах и донных отложениях приведена в работе [5].

**Роль планктона и бентоса в процессе седиментогенеза ПАУ.** Биоаккумуляция и микробиологическое восстановление в зонах техногенеза имеют главенствующее значение для концентраций ПАУ в донных осадках. Для бентоса свойственно накопление практически всех форм ПАУ. При отмирании происходит их захоронение с консервацией накопленных веществ, в том числе загрязнителей. Для микробиологических субстанций типично восстановление химических веществ в слабо- или практически нерастворимой формах. Таким образом, планктон и бентос являются “на-

копителями” ПАУ и вносят вклад в общее загрязнение донных отложений.

Под сестоном традиционно понимаются мелкий планктон и взвеси органического происхождения, улавливаемые мелкоячеистой (диаметр конуса до 100 мкм) планктонной сетью Джеди. Массовые концентрации взвеси определяют методом фильтрации через мембранные фильтры под вакуумом 0.4 атм. с помощью ядерных фильтров диаметром пор 0.45 мкм.

Биоаккумуляция ПАУ в водной среде обратно коррелирует с потенциалом и способностью УВ к метаболизму, а также с их химическими превращениями. Тем не менее, несмотря на слабую растворимость ПАУ, роль воды в этих процессах весьма велика и определяет избирательность их деградации во всех средах. Огромна роль микрофлоры. По сути, это реализация механизма самоочищения (самоорганизации), позволяющего сформировать принципиально иной подход к оценке и идентификации загрязнений [3, 4, 14, 15]. Биодеструкции подвергаются практически все УВ.

**ПАУ в донных отложениях.** По мнению А.Ю. Опекунова [6], в техногенных илах преобладают преимущественно восстановленные формы битумоидов, что свидетельствует об их нефтидогенной природе и зрелом загрязнении нефтяными УВ. При сравнении с фоновыми значениями в техногенных илах одинаковых фракций концентрации битумоидов были в 4–7 раз, а УВ – в 6–13 раз выше. Доля УВ в техногенных илах составляет около 50–70%, в отличие от 30–50% в незагрязненных пелитах.

Фракционный состав оказывает заметно меньшее влияние на аккумуляцию ПАУ в донных отложениях, чем содержание органического вещества. Это лишь на первый взгляд противоречит представлениям о формировании ГХБ, где максимумы концентрации металлов присутствуют на фракции 0.05–0.25 мм. Для органического вещества в донных осадках, имеющего наибольшую площадь активной поверхности и максимальную дисперсность, данный вывод также справедлив.

**Исходные материалы.** Для расчетов были использованы данные И.А. Немировской [2]. В устье Северной Двины, губе Чупа, в 2006–2008 гг. были проведены специализированные исследования снежного и ледового покровов, а также речных и морских вод (рис. 2). Полигон отвечает поставленным задачам, поскольку зоны сочленения “река–море” – наиболее удачные объекты для исследования ГХБ. В регионе существенно проявляется техногенез.

Исходные данные ранжировались по схеме: ГХБ “снег–поверхность льда”, “нижняя часть пресноводного льда–вода речная”, “нижняя часть морского льда–вода морская”, “вода–дно”,

“вода морская поверхность–разноплотностные горизонты воды по глубине”. Водная масса может быть стратифицирована на толщи, разделенные динамическими границами-барьерами (губа Чупа, ст. 2а; р. Сев. Двина в приустьевой части):

а) приповерхностные воды (глубина 0–3 м): хорошие условия для окисления, фоторазложения, сорбции и биоразложения ПАУ за счет активности фотосинтеза и доступа кислорода;

б) промежуточные воды (глубины 3–5 м): заметно снижено проникновение солнечного света и теплового излучения, процессы фото- и биодegradации ПАУ замедлены;

в) придонные воды (глубины более 14 м) сформированы за счет более тяжелых солоноватых морских вод, превалирует система взаимодействий для ПАУ “вода–дно”.

Были рассчитаны коэффициенты концентрации (КК) или обогащения ПАУ для вышеуказанных барьеров и разделов как соотношение содержания ПАУ в исходных субстанциях и в образующихся при фазовых переходах. Они показывают, во сколько раз концентрации в одной фазе больше концентраций в другой, контактирующей с исходной.

По аналогии с биотическими процессами миграции химических элементов будем считать, что при  $КК \geq 1$  происходит накопление вещества. Мы не исключаем (и даже акцентируем) роль растворенных органических веществ в формировании специфических ассоциаций ПАУ на ГХБ, так что применение КК для ориентировочной идентификации потоков веществ может быть вполне оправданным (рис. 3). Диаграмма наглядно иллюстрирует изменение активности поглощения ПАУ на ГХБ. Наиболее активно (с изменением концентраций в десятки тысяч раз) эти процессы происходят в системе с участием биоты.

Общий “рейтинг” активности концентрирования ПАУ на границах может быть представлен в виде следующего ряда: “сестон–вода” > “сепарационная взвесь–вода” > “донные отложения загрязненные–вода” > “донные отложения относительно чистые–вода” > “лед верхняя кромка–лед нижняя кромка (условия моря)” и т.д. Такая структуризация потоков вещества в аквальных системах формирует многомерные геохимические поля в условиях фазовых переходов и определяет динамическую связь компонентов, объединенных в систему [6]. Именно на границах такие характеристики физико-химических свойств веществ, как константы электролитической диссоциации, комплексообразования, ионного обмена и другие становятся определяющими при идентификации потоков веществ и их ассоциаций.

“Пропускная способность” барьеров по отношению к отдельным ПАУ наиболее изучена для станции 2а (см. рис. 2). Наибольшие вариации

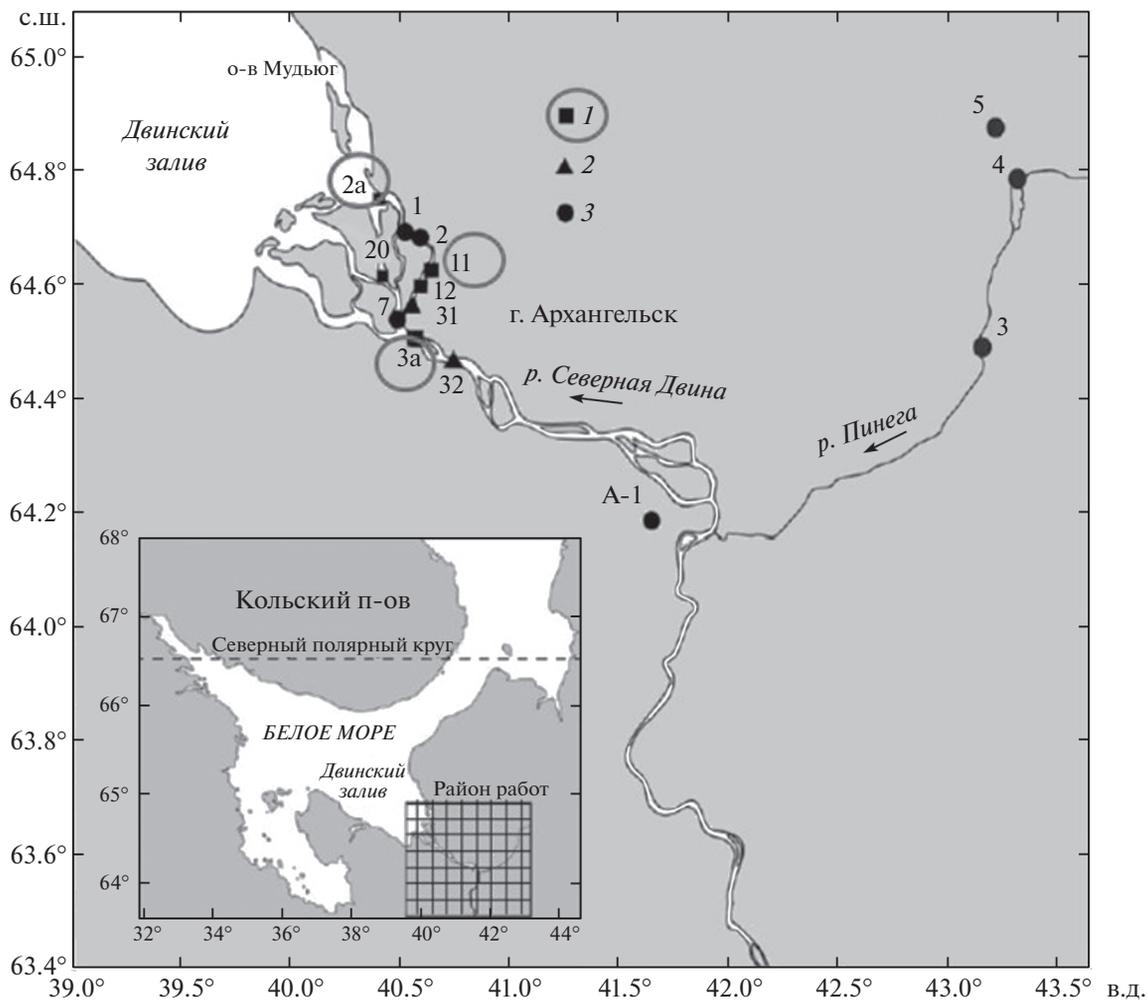


Рис. 2. Схема отбора проб в устье Сев. Двины (1, 2, 3 – соответственно за 2005, 2006 и 2007 гг.). Выделены точки, по которым использованы данные в настоящей статье.



Рис. 3. Аккумуляция ПАУ в компонентах аквальной системы.

испытывают полиарены на барьере “лед верхняя кромка—лед нижняя кромка”. На данном барьере максимальными коэффициентами концентрации характеризуются An (6.52), BaP (4.19), Py (4.12), Naph (3.10) и Flu (1.84). Данные ПАУ преимущественно техногенной природы, приносимые с воздушными массами с материковой части.

Затем следует граница-барьер “лед нижняя кромка—вода 0 м”. Здесь наибольшие вариации концентраций характерны для Chr, что свидетельствует о слабой роли участия местных водных масс в формировании льда. Можно отметить незначительные по интенсивности потоки ПАУ в системе “снег—лед”, а также взаимодействия водных масс, стратифицированных по глубине.

**Благодарности.** Исследование выполнено в рамках государственного задания ФАНО России (тема № 0149-2019-0007), аналитические данные обработаны при поддержке РФФИ (проект № 17-05-00356).

**Acknowledgments.** This research performed in the framework of the state assignment of FASO Russia (theme no. 0149-2019-0007), and analytical data were processed with support by RFBR (project no. 17-05-00356).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лисицын А.П. Маргинальный фильтр океанов // Океанология. 1994. Т 34. № 5. С. 735–747.
2. Немировская И.А. Углеводороды в океане (снег—лед—вода—взвесь—донные осадки). М.: Научный Мир, 2004. 328 с.
3. Немировская И.А. Органические соединения в снежно-ледяном покрове Белого моря // Доклады Академии наук. 2008. Т. 418. № 5. С. 665–669.
4. Немировская И.А. Содержание и состав органических соединений в снежно-ледяном покрове Белого моря // Геохимия. 2009. № 4. С. 415–427.
5. Немировская И.А. Нефть в океане. Загрязнение и природные потоки. М.: Научный мир, 2013. 456 с.
6. Опекунов А.Ю. Экологическая седиментология. Учеб. пособие. СПб.: изд-во СПб. ун-та, 2012. 224 с.
7. Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 226 с.
8. Хаустов А.П. Геохимические барьеры с позиций синергетики (семантический анализ) / Геохимия ландшафтов (к 100-летию А.И. Перельмана). Доклады Всероссийской научной конференции. (18–20 октября 2016 г., Москва). М.: Географический факультет МГУ, 2016. С. 64–67.
9. Хаустов А.П. Техногенная геохимическая зональность углеводородов как продукт биотрансформации // Изв. вузов. Геология и разведка. 2016. № 1. С. 106–110.
10. Чиждова Т.Л., Кудряшова Ю.В., Прокуда Н.А., Тущенко П.Я. Распределение полициклических ароматических углеводородов в воде, взвеси и донных отложениях эстуариев рек залива Петра Великого // Вестн. ДВО РАН. 2013. № 6. 149 с.
11. *Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser.* Länderarbeitsgemeinschaft Wasser. Duesseldorf, 2004.
12. Guidelines for drinking-water quality, 2nd ed. Addendum to V. 2. Health criteria and other supporting information. World Health Organization, Geneva. 1998. 283 с.
13. Health Canada. Guidelines for Canadian Drinking Water Quality – Summary Table. Water and Air Quality Bureau, Healthy Environments and Consumer Safety Branch, Health Canada, Ottawa, Ontario. 2014. 22 с.
14. Khaustov A.P., Redina M.M. Justification of optimal methods of rehabilitation of geological environment at the leaks of oil products during their storage / SPE Arctic and Extreme Environments Conference & Exhibition. 2013. P. 1–10.
15. Khaustov A.P., Redina M.M. Transformation of Petroleum Products in the Geological Environment Accompanying Changes in Their Bitumen Status // Water Resources. 2014. V. 41. № 7. P. 854–864.
16. S.I. № 294/1989 – European Communities (Quality of Surface Water Intended for the Abstraction of Drinking Water) Regulations, 1989.
17. Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R. et al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition // Organic Geochemistry. 2002. V. 33. P. 489–515.

## Geochemical Barriers on Marginal Filter of the Severnaya Dvina River

I. A. Nemirovskaya<sup>1</sup>, A. P. Khaustov<sup>1,\*</sup>, and M. M. Redina<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

<sup>2</sup> Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, Russia

\*e-mail: khaustov-ap@rudn.ru

Received June 17, 2018

Accepted July 27, 2018

The processes of phase transitions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at geochemical barriers in the components of the aquatic system of the marginal filter of the Severnaya Dvina River are studied based on experimental data. The analysis of the behavior of the most common PAHs in the region is carried out. The PAHs can be considered as reliable indicators of the formation and interaction of components of the aquatic system within the marginal filter, taking into account the development of anthropogenic processes. A phe-

nomenological model of migration and formation of associations of the most persistent compounds in the range of geochemical barriers is developed. The predominant possibility of migration of PAHs on the suspended material, including biota, is shown. The specificity of the chemical structures of the PAHs determines the characteristics of the transition of PAHs in different zones of the marginal filter in the interaction in systems “snow–ice”, “ice–water”, “water–suspensions”, “water–bottom sediments”. The relationship between important physical and chemical properties of PAHs as factors of their migration activity and real distributions of activity of migration and transformation of complexes of PAHs in different zones of the marginal filter is evaluated. Active and passive PAHs from the point of view of their migration and accumulation in the components of aquatic systems are identified. The classification of PAHs according to the conditions of their migration through barriers taking into account their physicochemical properties is carried out.

*Keywords:* geochemical barrier, polycyclic aromatic hydrocarbons, marginal filter, suspended matter, bottom sediments, snow, ice, seston.

## REFERENCES

1. Lisitszyn A.P. Marginal filter of the oceans. *Okeanologiya*, 1994, no. 34(5), pp. 735–747. (In Russ.).
2. Nemirovskaya I.A. *Uglevodorody v okeane (sneg–led–voda–vzves’ – donnye osadki)* [Hydrocarbons in the Ocean (Snow–Ice–Water–Suspension–Bottom Sediments)]. Moscow: Nauchnyi Mir Publ., 2004. 328 p.
3. Nemirovskaya I.A. Organic compounds in the snow-ice cover of the White Sea. *Dokl. Akad. Nauk*, 2008, no. 418(5), pp. 665–669. (In Russ.).
4. Nemirovskaya I.A. The content and composition of organic compounds in snow-ice cover of the White Sea. *Geokhimiya*, 2009, no. 4, pp. 415–427. (In Russ.).
5. Nemirovskaya I.A. *Neft’ v okeane. Zagryaznenie i prirodnye potoki* [Oil in the Ocean. Pollution and Natural Flows]. Moscow: Nauchnyi Mir Publ., 2013. 456 p.
6. Opekunov A.Yu. *Ecologicheskaya sedimentologiya* [Environmental Sedimentology]. St. Petersburg: S.-Petersb. Univ. Publ., 2012. 224 p.
7. Rovinsky F.Ya., Teplitskaya T.A., Alekseeva T.A. *Fonovyi monitoring politsiklicheskikh aromaticheskikh uglevodorodov* [Background Monitoring of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons]. Leningrad: Gidrometeoizdat Publ., 1988. 226 p.
8. Khaustov A.P. Geochemical barriers from the positions of synergetics (semantic analysis). In *Geokhimiya landshaftov (k 100-letiyu A.I. Perel’mana). Doklady Vserossiiskoi nauchnoi konferentsii. Moskva, 18–20.10.2016* [Geochemistry of Landscapes (to the 100th Anniversary of A.I. Perelman. Reports of All-Russian Scientific Conference. Moscow, 18–20 Oct. 2016)]. Moscow: Geogr. Fakul’tet Mosk. Gos. Univ. Publ., 2016, pp. 64–67. (In Russ.).
9. Khaustov A.P. Technogenic geochemical zonality of hydrocarbons as a product of biotransformation. *Izv. Vuzov. Geologiya i Razvedka*, 2016, no. 1, pp. 106–110. (In Russ.).
10. Chizhova T.L., Kudryashova Yu.V., Prokuda N.A., Tishchenko P.Ya. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended matter and bottom sediments of the estuaries of the rivers of Peter the Great Bay. *Vestn. DVO RAN*, 2013, no. 6, 149 p. (In Russ.).
11. Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser. Länderarbeitsgemeinschaft Wasser. Duesseldorf, 2004.
12. Guidelines for drinking-water quality, 2nd ed. Addendum to Vol. 2. Health criteria and other supporting information. Geneva: WHO, 1998. 283 p.
13. Guidelines for Canadian Drinking Water Quality – Summary Table. Ottawa, Ontario: Water and Air Quality Bureau, Healthy Environments and Consumer Safety Branch, Health Canada, 2014. 22 p.
14. Khaustov A.P., Redina M.M. Justification of optimal methods of rehabilitation of geological environment at the leaks of oil products during their storage. *SPE Arctic and Extreme Environments Conference & Exhibition*, 2013, pp. 1–10.
15. Khaustov A.P., Redina M.M. Transformation of petroleum products in the geological environment accompanying changes in their bitumen status. *Water Resour.*, 2014, vol. 41, no. 7, pp. 854–864.
16. S.I. No. 294/1989 – European Communities (Quality of Surface Water Intended for the Abstraction of Drinking Water) Regulations, 1989.
17. Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R. et al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Org. Geochem.*, 2002, vol. 33, pp. 489–515.