

РОЛЬ ПАУ КАК ИНДИКАТОРА ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ В МАРГИНАЛЬНОМ ФИЛЬТРЕ СЕВЕРНОЙ ДВИНЫ

© 2020 г. И. А. Немировская^а, А. П. Хаустов^{б, *}, М. М. Редина^а

^аИнститут океанологии им П.П. Ширшова РАН, Москва, Россия

^бРоссийский университет дружбы народов, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 09.02.2017 г.

После доработки 05.02.2019 г.

Принята к публикации 03.10.2019 г.

Рассмотрены наиболее распространенные в регионе полициклические ароматические углеводороды (ПАУ): антрацен (An), фенантрен (Phen), нафталин (Naph), пирен (Py), флуорантен (Flu), хризен (Chr), бенз(а)пирен (BaP), перилен (Pl). В настоящей публикации показана роль ПАУ как надежного индикатора формирования и взаимодействия компонентов аквальной системы в пределах маргинального фильтра, включая развитие техногенных процессов. Предложена 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” (включая сестон), “вода–донные отложения”. Оценена взаимосвязь между важнейшими физико-химическими свойствами ПАУ как факторами их миграционной активности и реальными распределениями 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: 10.31857/S2587556620010148

В нашей предыдущей статье [1] была представлена характеристика района исследований (нижнее течение р. Северная Двина в районе г. Архангельск и Двинский залив) и показана методология оценки поведения ароматических углеводородов (ПАУ) на геохимических барьерах (ГХБ) в компонентах аквальной системы маргинального фильтра р. Северная Двина. Исследовались наиболее распространенные в регионе ПАУ: антрацен (An), фенантрен (Phen), нафталин (Naph), пирен (Py), флуорантен (Flu), хризен (Chr), бенз(а)пирен (BaP), перилен (Pl). В настоящей статье в продолжение [1] исследуется роль ПАУ как информативного индикатора функционирования компонентов аквальной системы в пределах маргинального фильтра реки в отношении ПАУ, включая развитие техногенных процессов. Для этого предложена феноменологическая модель миграции и образования ассоциаций наиболее стойких соединений в пределах геохимических барьеров и оценивается преимущественная возможность

миграции ПАУ на взвешенном материале, в том числе с биотой. Предполагается, что специфика химических структур ПАУ определяет особенности перехода ПАУ в различных зонах маргинального фильтра при взаимодействии в системе “снег–лед”, “лед–вода”, “вода–взвеси” (включая сестон), “вода–донные отложения”, а сами ПАУ могут быть типизированы по условиям миграции через барьеры с учетом их основных физико-химических свойств.

АКВАЛЬНАЯ СИСТЕМА МАРГИНАЛЬНОГО ФИЛЬТРА: ЗОНА РЕКИ

Условия миграции ПАУ в пределах реки (станция За, далее – ст.) представлены следующими барьерами: *границы-разделы* “снег–лед”, “вода–лед”, “вода–дно”; *границы-барьеры* “лед (нижняя кромка)–лед (верхняя кромка)”, “вода (глубины 0.0–5.0 м)–вода (глубины 5.0–14.0 м)” (рис. 1).

Атмосфера (аэрозоли)

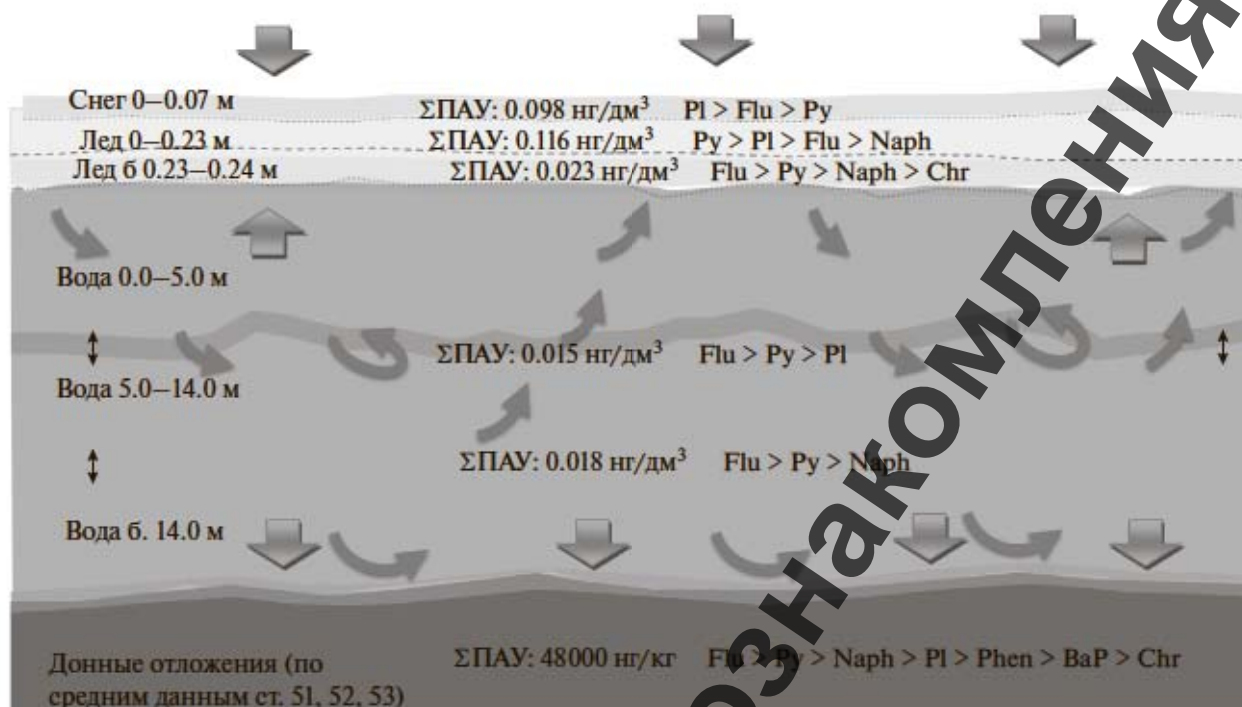


Рис. 1. Схематизация взаимодействия ПАУ на геохимических барьерах в речной зоне (по данным [5]), ст. За.

Максимальное содержание суммы ПАУ зафиксировано в донных отложениях (47800 нг/кг), минимальное – в речных водах (до 0.015 нг/дм³). Интенсивность потоков (судя по коэффициентам накопления) образовала следующую последовательность: “вода–дно” > “лед (нижняя кромка)–лед (верхняя кромка)” > “вода (5.0 м)–лед (нижняя кромка)” > “вода (14.0 м)–вода (5.0 м)”. В условиях турбулентности потока речных вод такая модель интенсивности потоков ПАУ вполне оправдана. Низкие значения суммы ПАУ в потоке обусловлены его изоляцией от внешних загрязнителей из снегового и ледового покровов и преимущественным питанием подземных вод, защищенных от аэрогенного загрязнения.

Более высокие концентрации ПАУ в снегу (0.098 нг/дм³) и в верхней кромке льда (ΣПАУ 0.116 нг/дм³). По сравнению с нижней кромкой льда разница ΣПАУ довольно существенна, что может быть объяснено временем льдообразования. Верхняя кромка льда сформирована в начале ноября из относительно загрязненных вод поверхностного генезиса. Подтверждение – химический состав ПАУ с преобладанием Py, что свидетельствует о пирогенном характере и терригенных источниках. В то же время, характеристики нижней кромки льда указывают на тесную генетическую близость состава ПАУ и их концентраций к химическому составу вод реки (ΣПАУ 0.023 нг/дм³).

Учитывая, что в период отбора проб речные воды были сформированы преимущественно подземными водами, такая картина перераспределения ПАУ реальна. Определенная часть комплекса ПАУ верхней кромки льда была сформирована за счет их перехода из снега.

Миграция ПАУ на границах-разделах носит избирательный характер. Так, при доминировании в снегу PI, Flu, Py в верхнюю кромку льда перешли и кинетические арены (Flu, An), и Naph, по своему поведению близкий к ним, а также термодинамические (Phen, Py). На границе раздела “вода–лед” активные кинетические мигранты проявились более контрастно в виде следующей цепочки (по интенсивности): An > Naph > BaP > Chr > Phen > Flu.

Такие существенные различия на границах-разделах криогенной формации нельзя объяснить только атомно-молекулярными свойствами. Скорее всего, это связано с фазовыми переходами субстанций (и, соответственно, веществ) на ГХБ с четкими границами, где происходит перестройка ассоциаций ПАУ. При нарастании ледяного покрова в условиях реки миграция ПАУ усиливается, причем от более низких концентраций к более высоким, почти в 5 раз.

Данный факт противоречит закону миграции веществ в направлении от больших концентраций к меньшим. Учитывая, что реакции ПАУ

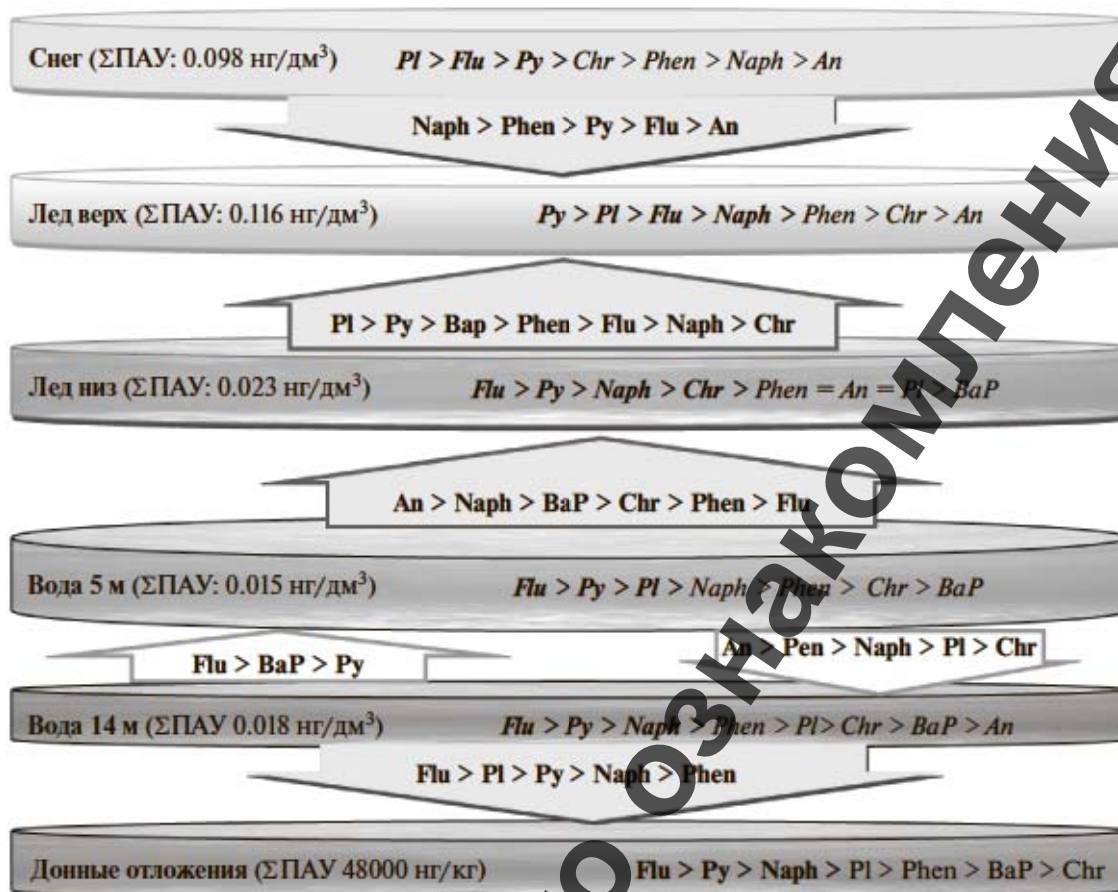


Рис. 2. Структура потоков миграции ПАУ на геохимических барьерах в условиях реки. Интенсивность потоков (по Σ ПАУ): вода—дно > лед низ—лед верх > снег—лед верх > вода 5 м—лед низ > вода 14 м—вода. Жирным выделены ПАУ-доминанты в средах и в потоках.

происходят не традиционным присоединением или отщеплением атомов, а преимущественно электрофильным замещением (что предполагает поляризацию молекул), допустить их свободную миграцию через ледяной покров и накопление в верхней кромке льда теоретически возможно. Однако для удаления отдельных ПАУ из воды с последующим их вовлечением в лед требуются значительные энергии, выраженные пульсационным режимом. Нельзя исключить фактор времени таких взаимодействий. Возможно частичное поступление загрязнителей из атмосферы, а для верхней кромки — через снеговой покров.

Ассоциация ПАУ во льду представлена практически всеми исследуемыми ПАУ, однако, в отличие от потока из снега и воды, имеет свой порядок доминантности как кинетических, так и термодинамических изомеров (рис. 2).

Миграция столь мощной ассоциации ПАУ в условиях реки от нижней кромки льда к верхней в направлении отрицательного градиента концентраций может быть обусловлена пульсационным характером взаимодействия на барьере “вода—

лед”. Энергетика таких взаимодействий создает консервативные эффекты. С позиций синергетики при определенных условиях в пределах нижней кромки льда формируются регулярные динамические структуры колебательных генераций — аттракторы. В условиях монолитного ледяного покрова такие центры дают “толчок” миграции выборочных ПАУ, переводя их из растворенных форм в газовую фазу. При этом создаются специфические ассоциации ПАУ для разных фаз УВ и воды.

Таким образом, гетерогенная система “вода—пар—лед” формирует свои ассоциации ПАУ, которые приобретают свойства мобильности, а УВ-поле имеет различные источники с переменной интенсивностью потоков веществ. Даже в таком монолитном и трудно проницаемом барьере, как ледяной покров, создаются своеобразные УВ-поля стохастической природы с вертикальной и горизонтальной дисперсией ПАУ. В пределах взаимодействия активных диссипаторов (в нашем случае это вода) и пассивных сред — мишеней (льда, донные отложения, другие субстанции, контактирующие с водой), трудно ожидать относительно

однородных полей с выдержанными концентрациями.

На основе исследования ПАУ в качестве индикаторов можно сделать важный вывод: ледяной покров в период ледостава на реках за счет пульсации потоков и взаимодействия с уже сформировавшимся льдом формирует *собственную ассоциацию мигрантов*, отличную от доминирующей в водной среде. По нашему мнению, кристаллические структуры льда имеют более благоприятные условия для проникновения 2–4 кольцевых ПАУ, чем для тяжелых.

Ледяной покров с позиций синергетики представляет собой метаморфозу активной среды, способной к пространственно-временной самоорганизации, которая в процессе гомофазной эволюции может принимать нечеткие формы границ за счет неравновесности взаимодействующих процессов. Последнее свойство выражено в переходе от пространственных границ к временным ограничениям потоков вещества и энергии. Поэтому ГХБ отчетливо идентифицируются смесью доминантов изомеров ПАУ не только при фазовых переходах на границах-разделах, но и на границах-барьерах. Данный тезис наглядно отражен на рис. 2 и хорошо иллюстрирует, что миграционные ряды на ГХБ в пределах участка реки для экстремальных условий могут быть представлены как низкоконденсированными, так и высококонденсированными ПАУ. В системе “снег–лед” это Naph, Phen, Py, Fluo; в системе “вода–лед” – An, Naph, BaP, Chr и др.

При взаимодействии в системе превращения аэрозолей в криозоли в пределах близкого влияния источника загрязнения (ст. За в районе г. Архангельск [1]) получен следующий ряд КК: Naph (5.57) > Phen (3.00) > Py (2.83) > Flu (1.57). С позиций взаимодействия снежной и ледяной фаз полученные значения указывают на относительную “свежесть” и меньшую нагрузку загрязнения (СПАУ всего 98.1 нг/дм³, что примерно в два раза ниже, чем в снеге на ст. 2а). По индивидуальным показателям такой ряд свидетельствует о возможности перехода в лед из снега всего комплекса техногенных ПАУ за исключением P1 (идентифицируется как природный). Максимальные содержания P1 зафиксированы в снеге (58.4 нг/дм³), затем следуют Flu (15.3), Py (13.2) и Chr (8.09). Парадоксально, но для данной станции зафиксировано отсутствие в снеге BaP и бензперилена – типичных продуктов сгорания УВ, а максимальные содержания P1 могут свидетельствовать о превалировании природных процессов атмосферного загрязнения.

В пределах водной толщи, учитывая однородный состав ПАУ, можно утверждать об отсутствии стратификации вод в условиях реки. Незначительная дифференциация и направленность по-

токов ПАУ объяснима точностью методики определения их индивидуальных концентраций.

По сумме осредненных ПАУ для различных участков (47.8 мкг/кг) кардинально отличны от других фазовых сред донные отложения, выступающие “депонирующей средой”. Согласно существующим нормативам [7] такие концентрации соответствуют очень опасному уровню загрязнения, а расчеты маркерных соотношений указывают на его смешанную природу (и нефтяной, и пирогенный характер).

В рядах миграции на барьере “вода–донные отложения” лидерство прочно удерживают Phen, Py и Naph, что указывает на идентичность состава придонных вод и активном водообмене между этими компонентами аквальной системы. Два последних ПАУ обязаны техногенному поступлению продуктов выбросов судов и сгорания топлива. В целом для данного барьера можно говорить о типоморфности и парагенезисе ПАУ.

АКВАЛЬНАЯ СИСТЕМА МАРГИНАЛЬНОГО ФИЛЬТРА: ГРАВИТАЦИОННАЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ЗОНА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОРСКИХ И РЕЧНЫХ ВОД

В маргинальном фильтре роль этой зоны в преобразовании потоков вещества в количественном и качественном ракурсах является *генеральной*. Следуя А.П. Лисицину [2], главенствуют процессы взаимодействия пресных и солоноватых вод, особенно в начале зоны (при солености 1–5‰). Здесь концентрация взвеси выше, чем в конечных областях смешения речных и морских вод. Интенсивные процессы коагуляции и флокуляции способствуют активному переходу органического вещества из раствора во взвесь. При солености около 2‰ в эстуариях возникает “иловая пробка” – участки с аномально высокими содержаниями взвеси. В этих условиях коагуляция глинистых минералов совпадает в пространстве с флокуляцией органических кислот и железа. Обычно мористее иловой пробки располагается “элементорганическая пробка”, где происходит флокуляция органики и оксигидратов с захватом из воды растворенных металлов и переводом их из раствора в донные осадки. За пределами первых двух пробок начинается участок, где света достаточно и имеется много биогенных элементов. Возникает участок с максимальным развитием планктона – “биологическая пробка”, где развитие солоновато-водного фитопланктона обеспечивает питание зоопланктона, т.е. организмов-фильтраторов вещества. Данные процессы в этой зоне смешения очень интенсивны, а их механизмы участвуют в трансформации ПАУ.

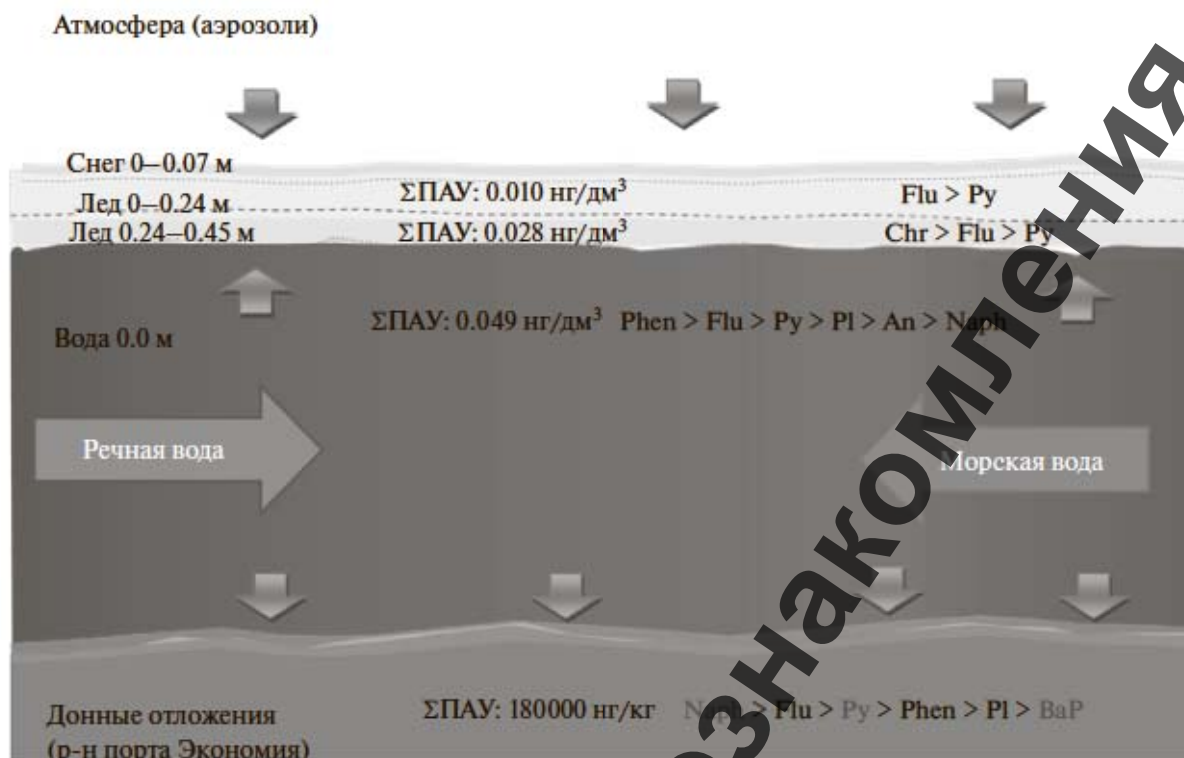


Рис. 3. Схематизация взаимодействия ПАУ на геохимических барьерах по данным [5], ст. 11, гравитационная и физико-химическая зоны маргинального фильтра: формирование техногенного барьера (за счет загрязненных ПАУ взвесей).

Для ст. 11 [1], находящейся на одной из устьевых проток Сев. Двины, все КК для нижней и верхней кромок льда были ниже 1, что косвенно свидетельствует о иной природе его формирования. Скорее всего, лед здесь сформирован речными водами в условиях подпора с резким замедлением скоростей течения реки и, следовательно, увеличением времени взаимодействия свежих порций вод, поступающих с рекой с ледовой фазой. Лед, судя по составу ПАУ, подвержен интенсивному загрязнению преимущественно пирогенной природы. Формирование льда по сравнению с проточными участками здесь носит более устойчивый характер, что обеспечивает стационарные условия накопления ПАУ. По величинам КК можно представить следующий ряд интенсивности миграции с системе «нижняя → верхняя кромки льда»: BaP (1.43) > Naph (0.84) > An (0.73) > Phen (0.67) > Flu (0.57) > Py (0.51) > Pl (0.50) > Chr (0.02). Данный ряд наглядно отражает приведенные выше доводы. Хорошо растворимые в воде Naph, Py, Pl и Flu извлекаются из растворенных форм миграции взвесями с дальнейшим погружением на дно и становятся малодоступными для участия в криообразованиях.

К пассивным аренам в условиях их миграции «нижняя → верхняя кромка льда» уверенно относится Chr для всех разновидностей гидрологиче-

ских условий полигона в формирования ледяного покрова. Более устойчивые и разнообразные потоки ПАУ выявляются в системе «вода–дно» на ст. 11 (рис. 3).

Одновременно с ростом ΣПАУ в донных отложениях (до 180 мкг/кг) значительно расширяется их спектр. Этому способствует увеличение времени контакта между средами вследствие подпора, изменения химического состава переходной зоны за счет смешивания речных и морских вод, а главное – за счет снижения скоростей течения. Именно взвеси формируют поток ПАУ, оседающий на дно и образующий верхний слой отложений, насыщенный влагой. Отметим, что комплекс ПАУ в этом потоке значительно отличается от состава комплекса в воде. Этот факт доказывает, что происходит сосаждение ПАУ преимущественно с участием взвесей, а сам процесс является доминирующим в преобразовании исходного состава ПАУ в воде (рис. 4).

Резюмируя, по стадиям в зонах гравитации и физико-химического взаимодействия маргинального фильтра, можно отметить следующие закономерности.

- Потоки ПАУ по составу существенно различаются на геохимических границах-разделах и границах-барьерах.

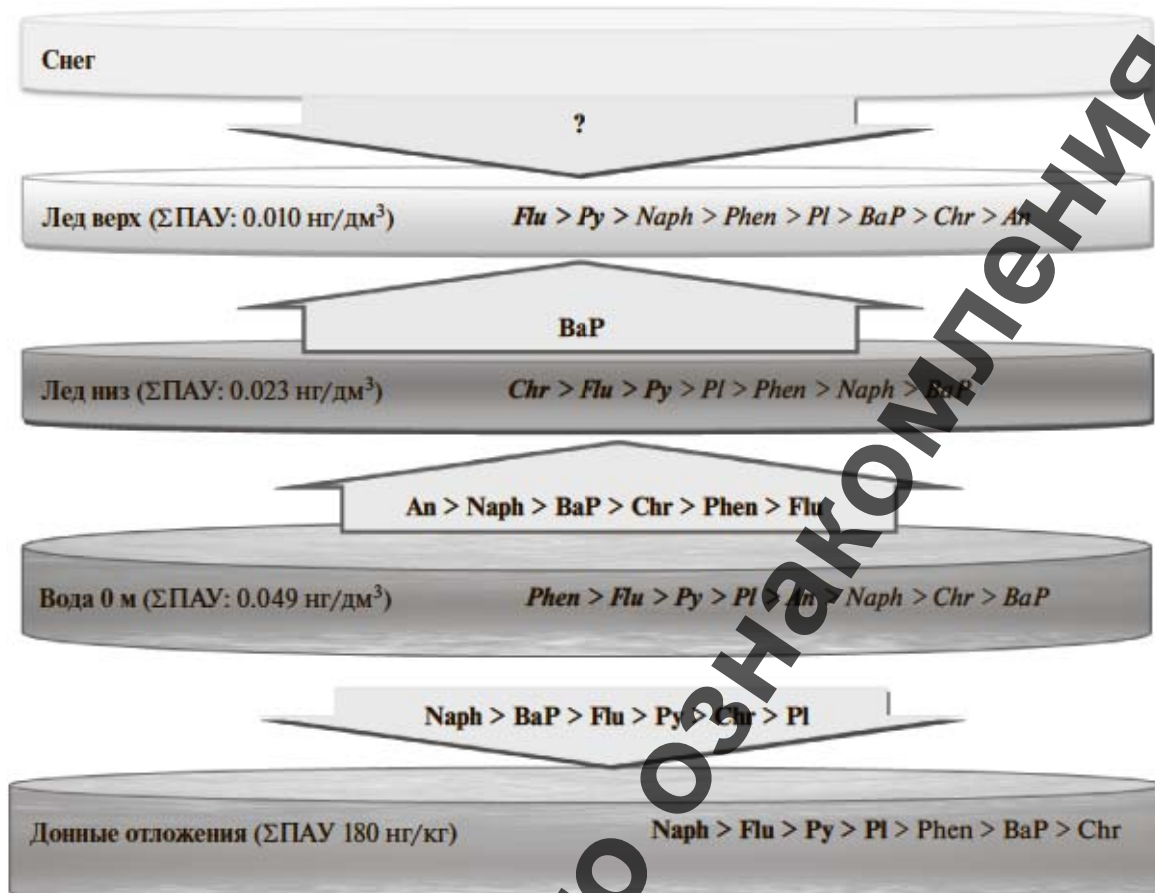


Рис. 4. Миграция ПАУ на ГХБ: гравитационная и физико-химическая зоны маргинального фильтра Северной Двины (ст. II).

- В пределах барьера “снег–лед” активны потоки преимущественно техногенных ПАУ, за счет аэрозолей с преобладанием Flu, Py и Naph.

- В нижней части льда при взаимодействии с водой происходит увеличение ΣПАУ за счет более длительности контакта и стабильного льдообразования, что приводит к накоплению Chr.

- Между нижней и верхней кромками для ст. II выявлен лишь один активный мигрант – BaP, что свидетельствует о его высоких потенциальных способностях избирательно мигрировать внутри границ-барьеров.

- При данной геохимической обстановке поток ПАУ с водной поверхности в лед формирует специфические ассоциации полиаренов с представителем практически всех ПАУ. Однако не все они “усваиваются” льдом. Возможно, часть их поглощается биотой на границе барьера.

- Вода между льдом и дном формирует специфический состав ПАУ с преобладанием Flu, Phen, Py и An. Такое сочетание указывает на формирование нестратифицированных толщ с присутствием природных и техногенных ПАУ.

- Поток ПАУ в донные отложения существенно отличается от их комбинации в растворенной форме, что свидетельствует о потенциальной способности фракционирования на взвешах органического и механического составов. Доминирующая роль в этом потоке отводится Naph, BaP, Flu и Chr. Это преимущественно техногенные ПАУ, которые активно переводятся при благоприятных гидродинамических и физико-химических обстановках с последующим накоплением.

- Именно в гравитационной зоне маргинального фильтра зафиксировано максимальное содержание взвесей с сорбированными на них ПАУ, что позволяет оценивать размеры этой зоны и динамику соосаждения частиц в зависимости от взаимодействия реки с морем в различные фазы гидрологического режима.

Таким образом, формируется следующий ряд интенсивности потоков (по Σ ПАУ): “вода–дно” > > “лед низ–лед верх” ≈ “вода 0 м” – “лед низ” ?? “снег–лед верх”. Физико-химическим процессам в гравитационной зоне в системе депонирования придается подчиненная роль, но она может воз-

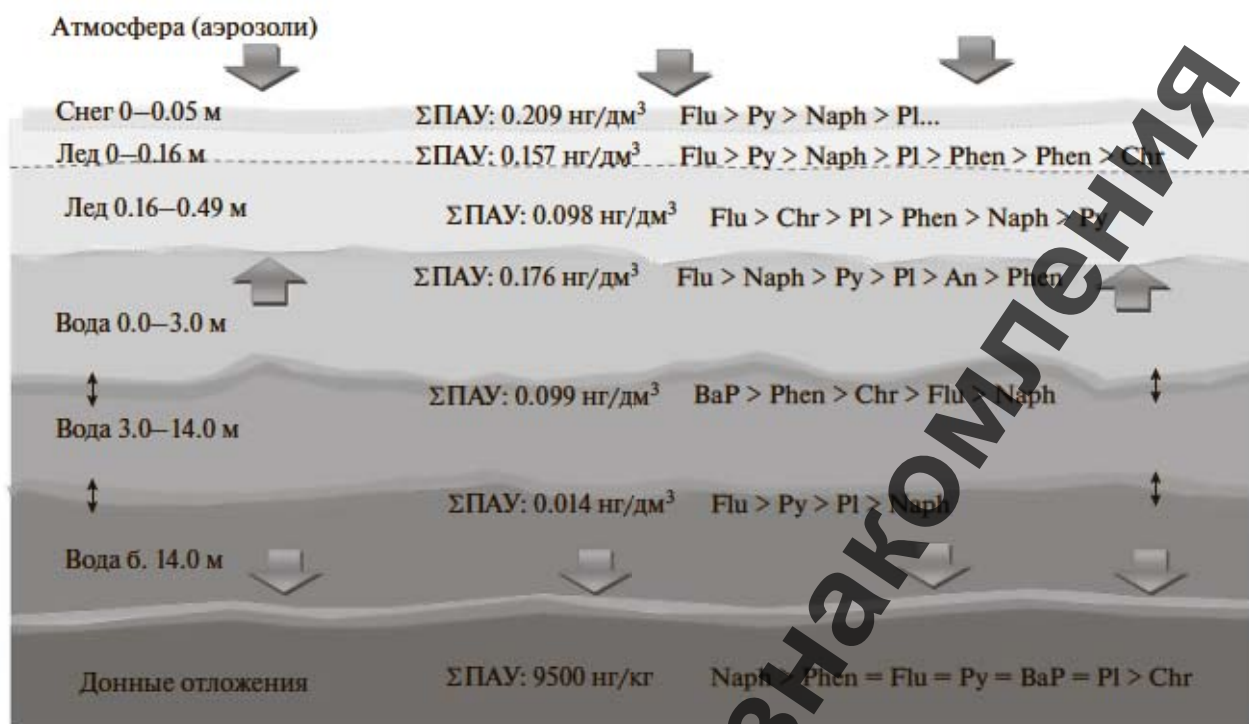


Рис. 5. Схематизация взаимодействия ПАУ на геохимических барьерах в морской части реки (по данным [5]), ст. 2а, р-н о. Мудьюг, биологическая зона маргинального фильтра.

растать по мере выклинивания потока в морскую часть в результате смены геохимических обстановок. По отношению к вариациям состава ПАУ резко возрастает роль органического вещества, которое несоизмеримо выше в качественном и количественном отношениях с условиями реки.

АКВАЛЬНАЯ СИСТЕМА МАРГИНАЛЬНОГО ФИЛЬТРА: БИОЛОГИЧЕСКАЯ ЗОНА

Специфика гидролого-гидрохимической обстановки на ст. 2а заключается в том, что она находится в “горле” (эстуарии) Белого моря. Зона изучена более детально, чем обстановки на предыдущих станциях, с отбором проб по горизонтам. Ледяной покров существует сезонно и достигает максимальных значений в феврале–марте.

В районе станции (о-в Мудьюг) в снеге зафиксировано максимальное количество взвесей, концентрация которых в зависимости от времени отбора проб существенно изменялась [3–5]. Это обстоятельство сказалось и на концентрациях ПАУ в системе “река–море”, содержание которых достигало значений 216 нг/дм³. Концентрации ПАУ в снеге были выше, чем во льду почти на 50 нг/дм³, хотя химический состав доминантов практически одинаков. Расчет коэффициентов перехода из криозолей в ледяную фазу показал такую возможность только для An (хотя УВ-марке-

ры в снеге (по Flu и Py) указывают на свежее пирогенное загрязнение, а отношение Py/Pl в снеге и льдах изменяется от 1.04 до 1.33). Здесь Pl принимается за геохимический фон, а в воде таковые соотношения изменяются от 0.23 до 0.49 [5].

В системе “снег–морской лед” на ст. 2а в снеге (горизонт 0–5 см) зафиксировано наибольшее количество ПАУ. Их сумма составила 209 нг/дм³ при преобладающем значении концентраций Flu, Py и Naph. Отметим, что исследования 2005 г. на ст. 2 зафиксировали аналогичную последовательность концентрирования ПАУ в снеге: Flu > Py > Naph > Pl > Phen > Chr. Аналогичное распределение получено для ст. 3. Несмотря на различную плотность аэрогенного загрязнения вблизи г. Архангельска, можно считать для снежного покрова достаточно устойчивым соподчинение ПАУ с выраженным преобладанием низкомолекулярных (рис. 5).

При переходе к ледовой формации (верхней кромке льда до 16 см) резко снижаются концентрации практически всех соединений за исключением Phen, An, BaP, Bghi. ΣПАУ снизилась до 157 нг/дм³. Такие ПАУ как Phen и Bghi незначительно увеличивают свои концентрации. Вполне возможно, что “прирост” обусловлен точностью химического анализа. Для ст. 2а, судя по КК, единственным ПАУ-мигрантом в системе “снег–лед” является An (1.32). С условной долей вероятности накопления ПАУ в верхней кромке льда в

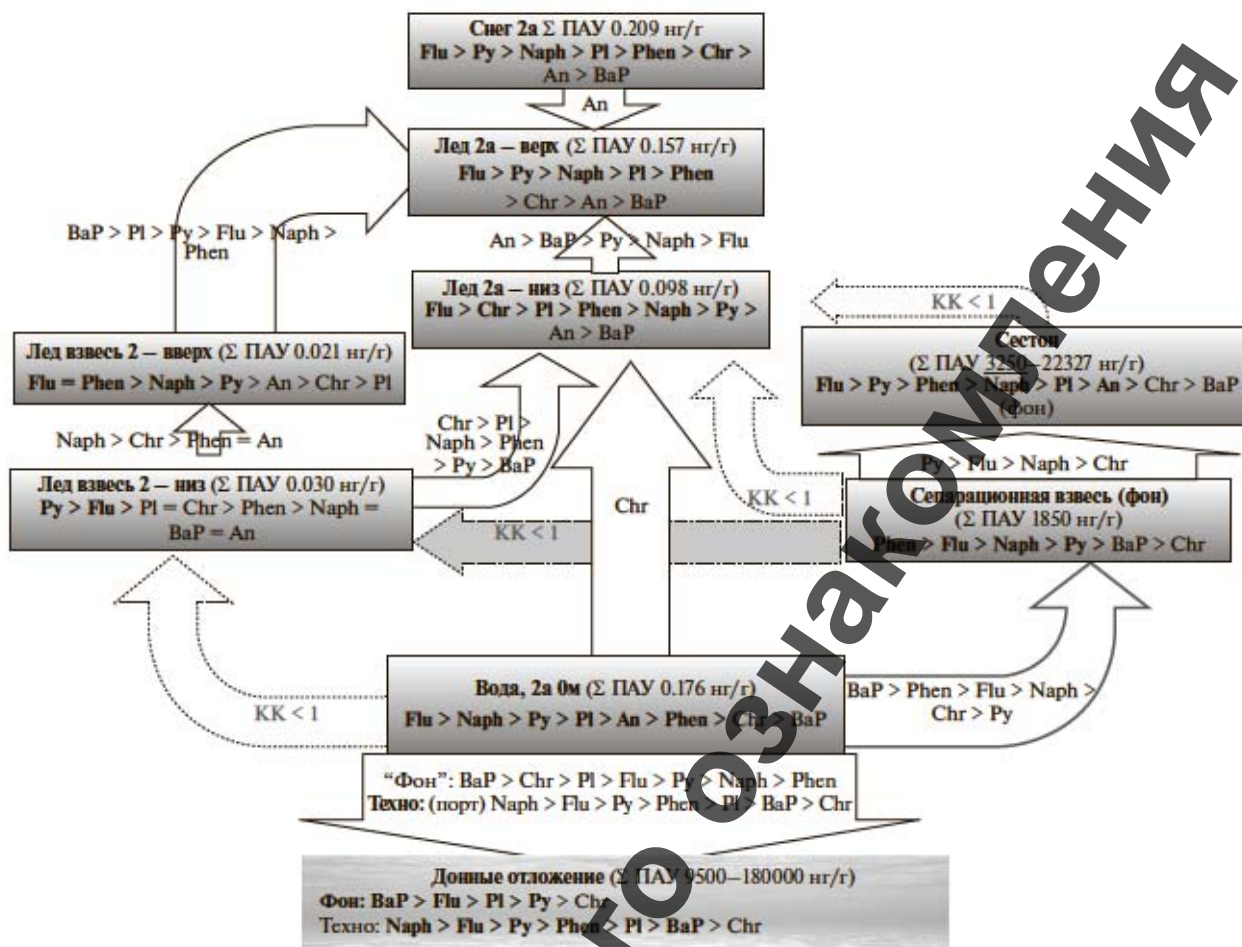


Рис. 6. Структура потоков ПАУ в аквальной системе Северной Двины (район ст. 2а). Примечание: использованы данные о потоках ПАУ в ледовой взвеси по ст. 2. Жирным выделены преобладающие ПАУ.

Двинском заливе могут быть обусловлены ассоциацией низкомолекулярных ПАУ: An, Phen и (возможно) Naph.

На станции в Двинском заливе спектр ПАУ различного генезиса в снеге несомненно больше, чем на других станциях, как и их концентрации. Максимумы концентраций зафиксированы для ПАУ смешанной природы загрязнения: Flu (66.3 нг/дм³), Py (55.4), Naph (37.6), Pl (25.3). В малых количествах присутствуют BaP и бензперилен. Рост концентрации ПАУ в снеге по мере удаления от источника может объясняться их дальним переносом в атмосфере на взвесах за пределы города с северными ветрами (рис. 6).

Судя по различиям концентраций ПАУ, химический состав верхней и нижней кромок льда залива обязан особенностям его формирования. Верхняя часть льдов, скорее всего, сформирована за счет атмосферных выпадений преимущественно с взвесями, в большей степени техногенного генезиса. Состав нижней части льда обусловлен его взаимодействием с морскими водами, обога-

щенными органикой с развитием специфических биоценозов. Именно с их участием реализуется поток ПАУ в нижнюю кромку льдов.

В сложившейся экологической обстановке для аэрозолей и криозолей трудно однозначно выделить активные ПАУ. Уверенно к ним можно отнести Chr с учетом его высоких концентраций в снеге, An, BaP и Py. Эти ПАУ соответствуют пирогенному генезису УВ. Можно также отметить для ст. 2а высокое содержание в обеих фазах Naph, что свидетельствует о свежем загрязнении и подтверждает дальний перенос ПАУ. В целом, можно констатировать низкую активность миграции полиаренов в системе “снег–верхняя кромка льда” для льдов Двинского залива. Возможно, при таянии процессы взаимодействия через жидкую фазу интенсифицируются. Однако, учитывая стойкость ПАУ, обусловленную АМС, трудно ожидать конструктивных метаморфоз в изменении состава ПАУ взаимодействующих фаз даже при многократных фазовых переходах.

Для системы льда с учетом особенностей его формирования в качестве компоненты подсистемы можно выделить *ледовые взвеси* (промежуточная стадия перехода “вода → лед”, см. рис. 6). Для них характерен особый состав комплекса ПАУ. Качественный состав представлен рассеянным органоминеральным веществом, перешедшим из воды или атмосферы в лед в процессе его образования. Состав взвеси верхней части льда, несмотря на примерно одинаковую СПАУ (0.021–0.030 нг/г), существенно различен даже на близко расположенных друг к другу станциях.

Соотношения концентраций ПАУ в верхней части ледяной взвеси и нижней части составили: Naph (4.0) > Chg (2.0) > Phen = An (1.5). Различия рядов свидетельствуют, что состав ПАУ верхней части ледяной взвеси нельзя объяснить лишь уровнем и характером загрязнения снега. Тем не менее, в верхней части ледяной взвеси накапливается Naph (его концентрации и в снеге, и в нижней части ледяной взвеси ощутимо ниже), а также поступающие из нижней части ледяной взвеси Chg и Phen. Однозначно из снега приходит лишь максимальное количество Flu (КК=6.0).

Анализ изменений значений КК по вертикали (см. рис. 6) в системе “поверхность воды–нижняя кромка льда” отчетливо указывает на то, что наибольшие структурные изменения ПАУ в составе льда происходят при взаимодействии воды с нижней его кромкой. Суммарное содержание ПАУ для ст. 2а во льду и во взаимодействующей воде значительно различаются (98 и 176 нг/дм³ соответственно). Если для нижней кромки льда доминируют Flu (31.8 нг/дм³) и Chg (18.8), то для воды преобладают Flu, Naph, Py, An.

Тем не менее, фактические данные свидетельствуют, что при вымораживании воды вовлечение ПАУ происходит выборочно и только для Chg и, возможно, отчасти, для Phen (КК близок к 1). Эти процессы происходят несмотря на то, что в примыкающей ко льду воде содержание всех ПАУ во много раз выше. Данное обстоятельство свидетельствует о резкой активизации таких слабо подвижных (в отличие от поведения в толще льда) мигрантов ПАУ, как An, BaP и бензперилен.

Таким образом, к активным мигрантам на границах разделов “вода–лед” в пределах морской части (Двинской залива) и в зоне подпора можно отнести Chg. В зоне реки в список ПАУ – претендентов на переход в ледовую фазу расширяется за счет активнейшего мигранта An (КК = 65.0); со значительным отрывом от него следуют Naph, а затем Chg, Py и Phen. Судя по сумме ПАУ и по КК, слой воды от 14 м и ниже практически не контактирует с ледовым покровом, несмотря на возможные вертикальные инверсии, которые могут быть вызваны сгонно-нагонными явлениями. Все полиарены, определенные в этом слое, мож-

но с уверенностью отнести к пассивным по отношению ко льду.

При переходе от структурных элементов криозолей наибольшие показатели накопления свойственны для антрацена, а для всех ПАУ отмечается пик их концентрирования на границах “вода–лед”, что свидетельствует о криогенной метаморфизации при формировании ледяного покрова за счет речных и морских вод.

При формировании льда в районе воздействия моря наблюдаются неоднократные подвижки (трансгрессии и регрессии). Поэтому его химический состав может существенно меняться. Судя по ассоциации полиаренов и их генетическому облику, “осредненный ледяной покров” сформирован в пределах морской акватории и испытывал неоднократные техногенные нагрузки как с поверхности, так и за счет воды. При этом поверхностный генезис превалирует, поскольку сумма ПАУ значительно больше, чем при контакте с водой. Не столь существенно изменится ансамбль доминирующих ПАУ по сравнению с речным льдом в *эстуарной зоне* (ст. 11). Незначительные изменения свидетельствуют об однотипном механизме формирования льда, а разница в концентрациях на нижней и верхней кромке может быть объяснена развитием специфических форм органики на контакте “лед–вода”, который активно трансформирует ассоциацию ПАУ. Обоснованность предположения подтверждается концентрациями ПАУ в сестоне, которые достигают первых тысяч нг/г, в отличие от ледовых взвесей с концентрациями в первые десятки нг/г (см. рис. 6). Если из ледовых взвесей возможен переход только части ПАУ в лед, то данные расчетов коэффициентов накоплений ПАУ в сестоне не указывают на его активное взаимодействие со льдом.

В эстуариях рек, как правило, фиксируется четкая стратификация вод, обусловленная двумя или несколькими слоями с различной солоностью (плотностью) и температурой. Для верхних менее плотных слоев (0–3 м) зафиксировано максимальное содержание ПАУ: 0.176 нг/дм³, что свидетельствует об их формировании за счет речных более загрязненных вод. Четкая стратификация вод хорошо отражена изменением состава полиаренов вместе со снижением СПАУ до 0.014 нг/дм³ у дна на глубине более 14 м.

Несмотря на изменчивость положения границ стратифицированных водных толщ, отчетливо прослеживается накопление ПАУ в донных отложениях. В условиях техногенеза потоки ПАУ к дну (осаждение) существенно изменяются по своему составу; начинают превалировать Naph и Flu (см. рис. 6). Осадконакопление в аквальных системах развивается по принципиально различным законам дисперсных систем. Здесь заметную

Таблица 1. Физико-химические свойства и ряды распространенности в средах и миграционной активности ПАУ

Свойства ПАУ	Последовательность ПАУ по убыванию свойств
Растворимость ПАУ в пресной воде	Naph > Phen > Flu > Py > An > Chr > Pl > BaP
Характеристика гидрофобности – lgKow	Pl > BaP > Chr > Flu > Py > Phen > An > Naph
Структурно-молекулярная устойчивость, по [6]	Phen > Flu > Naph > Chr > Py > BaP > Pl > An
Распространенность в природных средах, по [6]	BaP > Py > Flu > Phen > Chr > Naph > An > Pl
Рейтинг миграционной активности ПАУ на ГХБ в условиях маргинального фильтра Сев. Двины	Chr > Flu > Naph > Py > BaP > Phen > Pl > An
Рейтинг распространенности ПАУ в средах (условия Сев. Двины)	Flu > Naph > Phen > Pl > Py > Chr > BaP > An

роль играет степень тиксотропности, связанная с пространственным структурированием частиц и возникновением между ними прямых и обратных связей. Коагуляция и содержание органических веществ в воде способствуют формированию более крупных частиц и выводу их из воды даже при активном турбулентном режиме. При этом оседают не частицы, а хлопья, или флоккулы, способные вывести из раствора отдельные ПАУ. Это приводит к изменению химической энергии межмолекулярных связей из-за перераспределения в жидкой фазе активных компонентов.

Большой объем дисперсного материала с учетом избыточной поверхностной энергии и высоким химическим потенциалом отдельных полиаренов, других растворенных органических веществ и коллоидной фракции приводит к аномальной скорости накопления ПАУ в осадочном материале. Гидрофобно-дисперсная природа полиаренов приводит к их накоплению в приповерхностных частях донных отложений и может иметь как естественное происхождение (ципоиды гидробийонного и терригенного генезиса), так и техногенное (выбросы продуктов сгорания нефтепродуктов (НП) и др.).

В работе [6] поднята актуальная проблема обоснования перечня ПАУ для мониторинга с ведением степени приоритетности. Полностью поддерживаем подход, при котором наибольший приоритет должны получать УВ, трансформирующие биосферу, обладающие при этом наибольшей стабильностью и распространенностью. Именно два этих взаимосвязанных свойства являются причиной накопления ПАУ в биосфере, а учитывая специфику процессов, происходящих в аквальных системах, такими свойствами могут быть также растворимость и гидрофобность ПАУ.

Для ранжирования ПАУ по условиям активности миграции и распространенности была разработана методика балльных оценок. На основании коэффициентов возможного перехода из одной среды в другую (границы-барьеры и границы-разделы) формировались рейтинги. Затем в зависимости от частоты встречаемости ПАУ на барьерах определялась ценность места (от 8 баллов за 1-е до 1 балла за 8-е место). Рейтинг каждого ПАУ оценивался как произведение порядка встречаемости на “ценность” места. Аналогично была оценена распространенность. С учетом набора ПАУ, используемого в данной статье, была сформирована табл. 1.

Интересно сопоставить полученные нами эмпирическим путем “рейтинги” миграционной активности и распространенности ПАУ на геохимических барьерах в реальных условиях с физико-химическими свойствами рассматриваемых полиаренов. Дополнительно в анализ были включены такие показатели, как растворимость ПАУ в пресной воде и показатель гидрофобности (распределения ПАУ в системе “октанол–вода”, lg K_{ow}). По сути, это характеристика противоположна растворимости, однако она характеризует еще и наличие сред – сорбентов, благоприятных к накоплению ПАУ. Теоретически приведенные физико-химические свойства ПАУ должны во многом определять их миграционную активность и распространенность в гомогенных и гетерофазных средах. Но, как видно из табл. 1, имеются весьма существенные различия между теоретически обоснованными распределениями и полученными нами эмпирическими результатами.

Возможно, это связано с трудностями анализа комбинаций ПАУ в сравниваемых рядах, поэтому обратимся к инструментальным методам многомерного анализа с учетом значений доминантно-



Рис. 7. Дендрограмма свойств ПАУ (метод Варда; выделены свойства ПАУ, приведенные в [6], и физико-химические характеристики ПАУ).

сти переходов ПАУ во взаимодействующих средах. Эти взаимосвязи и специфика их распределения в средах были проанализированы с применением кластерного анализа (Евклидовой метрика сходства; объединение объектов с помощью процедуры Варда), как показано на рис. 7.

На дендрограмме отчетливо выделяются несколько группировок, как обусловленных физико-химическими свойствами, так и относительно самостоятельных, с превалированием влияния других факторов. Такое разобщение свойств ПАУ (судя по величинам метрик) свидетельствует о крайне индивидуальных процессах их формирования и накопления в гомофазных и в гетерофазных средах. Тем не менее, по данным эмпирическим построениям прослеживается определенная закономерность особенностей накопления и трансформации ПАУ.

Так, общепризнанная оценка структурно-молекулярной устойчивости наиболее близка к таким свойствам, как доминирование ПАУ в криозолях на ст. 11, доминирование их в донных отложениях, на механических взвесах, растворимостью в воде и рейтингом распространенности. С учетом механизмов растворения ПАУ и последующей миграции в водных потоках три последних характеристики целесообразно выделить в самостоятельную группу.

Распространенность ПАУ по [6], характеристика их гидрофобности ($\lg Kow$), эмпирический рейтинг миграционной активности, доминирование на органических и сепарационных взвесах сформировали собственную группировку. Такое сочетание характеристик может хорошо объясняться гидрофобными свойствами ПАУ и их миграцией благодаря наличию липидов в органических (гидрофобных) взвесах.

Следующая группа характеристик ПАУ образована доминированием в водной среде, в донных отложениях, сестоне и вполне логична, поскольку хорошо иллюстрирует процессы взаимодействия на барьерах “вода—сестон—донные отложения”.

И, наконец, группа доминантов ПАУ, обусловленная криогенными процессами их трансформации в аэрозолях (ст. 2а) и льдах на станциях 2а и 3а. Возможные причины такого распределения и взаимосвязанностей характеристик ПАУ могут быть объяснены следующим:

- 1) специфика гидрофобных и липофильных свойств ПАУ;
- 2) относительной чистотой района без преобладания специфика загрязнения определенными и ярко выраженными в техногенезе ансамблями ПАУ;

3) преимущественным рассмотрением сред, сформированных различными агрегатными формами воды (вода, лед, снег), что обуславливает поведение ПАУ по отношению к жидкой фазе (важна как растворимость, так и способность молекул ПАУ, поляризованных определенным образом, ориентироваться по отношению к молекулам воды), льду (кристаллической решетке) и снегу;

4) в рассмотренных средах ПАУ адсорбируются (и растворяются) на строго определенном наборе субстратов, которые отличны от тех, что присутствуют в других районах и, в целом, в биосфере.

ВЫВОДЫ

1. Пространственно-временное распределение ПАУ в пределах аквальной системы маргинального фильтра системы “река–море” Северной Двины указывает на объективное существование и важнейшее функциональное назначение данной структуры. Изменчивость состава полиаренов свидетельствует о *значительной роли геохимических барьеров различного генезиса в перераспределении вещественно-энергетических потоков* в пределах маргинальных фильтров.

2. Анализ распределения ПАУ на геохимических барьерах в системе маргинального фильтра позволяет считать их “активной средой”, способной к пространственно-временной самоорганизации, и рассматривать как центры *эволюции аквальных геохимических систем*.

3. Изучение интенсивности перехода полиаренов на разделах сред – эффективный прием исследования поведения стойких органических соединений в критических условиях. Расчеты указывают на то, что *стабильных соединений ПАУ не существуют*. Все они в той или иной степени подвержены трансформации, максимум которой достигается на барьерах-разделах. Даже в пределах относительно гомогенных фаз за счет фазовых переходов происходит активная трансформация по отношению к ансамблю полиаренов.

4. Фазовые переходы, как в гетерогенных средах, так и на границах-разделах происходят более интенсивно, чем в гомогенных средах. Привлечение органических веществ (даже на уровне феноменологических моделей) *коренным образом меняет представления о взаимосвязях между компонентами в геохимической системе*. Поэтому выделение гомофазных и гетерофазных сред в пределах маргинальных фильтров и оценка взаимодействия энерго-вещественных потоков – необходимый этап исследований.

5. Анализ коэффициентов контрастности (вовлечения) указывает, что наибольшими изоляционными свойствами, препятствующими верти-

кальной миграции соединений ПАУ, обладает ледяной покров. При этом миграция в системе “вода–лед” происходит гораздо интенсивнее, чем в связке “лед–снег”. Этот факт оправдан тем, что приращение льда в течение устойчивого ледостава происходит с воды и соединения ПАУ в составе влаги активно проникают с нижней кромки. По мере нарастания толщины льда происходит их выборочная миграция и трансформация под воздействием солнечного света. Наиболее стойким, способным к концентрации, является Chg , причем его активность к миграции и накоплению отмечается как снизу, так и сверху.

6. Крайне активно с изменением концентраций в десятки тысяч раз, поглощение и преобразование ПАУ происходит в *системе с участием живого вещества*. Введение этой субстанции в общую схему взаимодействия элементов аквальных систем (даже на феноменологическом уровне) коренным образом изменяет наши представления о функциональной значимости биоты в структуре потоков маргинальных фильтров.

7. Общий “рейтинг” активности концентрирования ПАУ на границах барьеров в пределах маргинального фильтра Северной Двины может быть представлен в виде 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 и энергии в аквальных системах формирует многомерные геохимические поля в условиях фазовых переходов и определяет динамическую связь компонентов, объединенных в систему. Фазовые переходы приводят к концентрации вещества в средах за счет их удаления из других, но доминирование ПАУ не означает его высокую миграционную активность.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследования проводились в рамках государственного задания (тема № 0149-2019-0007), при поддержке РФФИ (проекты №№ 17-05-00356, 18-05-80049).

FUNDING

The study was carried out within the framework of the state-ordered research theme of the Institute of Geography RAS, no. 0149-2019-0007, and with financial support received from the RFBR (projects no. 17-05-00356, no. 18-05-80049).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Немировская И.А., Хаустов А.П., Редина М.М. Геохимические барьеры в маргинальном фильтре Северной Двины // Изв. РАН. Сер. геогр. 2018. № 6. С. 49–56.

2. Лисицын А.П. Маргинальный фильтр океанов // *Океанология*. 1994. Т. 34. № 5. С. 735–747.
3. Немировская И.А. Органические соединения в снежно-ледяном покрове Белого моря // *ДАН*. 2008. Т. 418. № 5. С. 665–669.
4. Немировская И.А. Содержание и состав органических соединений в снежно-ледяном покрове Белого моря // *Геохимия*. 2009. Т. 47. № 4. С. 393–404. <https://doi.org/10.1134/S0016702909040065>
5. Немировская И.А. Нефть в океане. Загрязнение и природные потоки. М.: Научный мир, 2013. 456 с.
6. Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеоиздат, 1988. 226 с.
7. Veileder for klassifisering av miljøgifter i vann og sediment (TA-2229/2007).

The Role of PAHs as an Indicator of the Geochemical Barriers' Functioning in the Marginal Filter of the Northern Dvina River

I. A. Nemirovskaya¹, A. P. Khaustov^{2,*}, and M. M. Redina²

¹*Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow, Russia*

²*Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, Russia*

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

Received February 9, 2017; revised February 5, 2019; accepted October 3, 2019

Carried out the analysis of the behavior of the most common polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the region: anthracene (An), phenanthrene (Phen), naphthalene (Naph), pyrene (Py), fluoranthene (Flu), chrysene (Chr), benzo(a)pyrene (BaP), perylene (Pl). PAHs can be considered as reliable indicators of the formation and interaction of components within the marginal filter, including the development of anthropogenic processes. In the present material a phenomenological model of migration and formation of associations of the most persistent compounds in the range of geochemical barriers was developed. Based on the scheme of PAHs flows in the components of the aquatic system confirmed the predominant of their migration on suspended material, including biota. 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 case of interaction in systems "snow-ice", "ice-water", "water-suspensions" (including seston), "water-bottom sediments". Evaluated the relationship between important physical and chemical properties of PAHs as factors in their migration activity and real distributions of activity migration and transformation of complexes of PAHs in different zones of the marginal filter. Identified active and passive PAHs from the point of view of their migration and accumulation in the components of aquatic systems. Carried out the typization of PAHs according to the conditions of their migration through barriers considering their physicochemical properties.

Keywords: geochemical barrier, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), marginal filter, suspended matter, bottom sediments, snow, ice, seston

REFERENCES

1. Nemirovskaya I.A., Khaustov A.P., Redina M.M. Geochemical barriers in the marginal filter of the Severnaya Dvina // *Izv. Ross. Akad. Nauk. Ser. Geogr.*, 2018, no. 6, pp. 49–56. doi 10.1134/S2587556618060122
2. Lisitsyn A.P. Marginal filter of the oceans. *Okeanologiya*, 1994, vol. 34, no. 5, pp. 735–747. (In Russ.).
3. Nemirovskaya I.A. Organic compounds in the snow-ice cover of the White sea. *Dokl. Earth Sci.*, 2008, vol. 419, no. 1, pp. 270–274. doi 10.1134/S1028334X08020189
4. Nemirovskaya I.A. The content and composition of organic compounds in snow-ice cover of the White sea. *Geochem. Int.*, 2009, vol. 47, no. 4, pp. 393–404. doi 10.1134/S0016702909040065
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. Rovinsky F.Ya., Teplitskaya T.A., Alekseeva T.A. *Foovyi monitoring politsiklicheskih aromaticeskikh uglevodorodov* [Background Monitoring of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons]. Leningrad: Gidrometeoizdat Publ., 1988. 226 p.
7. Veileder for klassifisering av miljøgifter i vann og sediment (TA-2229/2007). Available at: <http://tema.miljodirektoratet.no/old/klif/publikasjon-er/2229/ta2229.pdf> (accessed: 15.11.2019). (In Norwegian).