

УДК 551.468

ТРАНСФОРМАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ДОННЫХ ОСАДКАХ ПОСЛЕ АВАРИЙНОГО РАЗЛИВА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА В НОРИЛЬСКЕ¹

© 2024 г. Ю. С. Глянцева^{а, *}, И. А. Немировская^{б, **}

^аФедеральный исследовательский центр “Якутский научный центр СО РАН”, Институт проблем нефти и газа СО РАН,
Якутск, 677980 Россия

^бИнститут океанологии им. П. П. Ширшова РАН, Москва, 117997 Россия

*e-mail: glyaz1408@mail.ru

**e-mail: nemir44@mail.ru

Поступила в редакцию 04.04.2023 г.

После доработки 04.04.2023 г.

Принята к публикации 03.09.2023 г.

Через год после аварийного разлива дизельного топлива в Норильске концентрации углеводородов в донных осадках Норило-Пясинской водной системы снизились, но в среднем по районам уменьшались в поверхностном слое в той же последовательности, как и в 2020 г.: устье р. Амбарная (835 мкг/г, $\sigma = 1788$) > руч. Безымянный – р. Далдыкан – р. Амбарная (306, $\sigma = 273$) > р. Пясино (23, $\sigma = 20$) > оз. Пясино (12 мкг/г, $\sigma = 8$). Снижение концентраций произошло за счет деградации низкомолекулярных углеводородов. Содержание полициклических ароматических углеводородов в 2021 г. изменялось также в меньшем интервале (0–1027 нг/г), чем в 2020 г. (0–3865 нг/г). Нефтяное происхождение углеводородов в осадках руч. Безымянного, рек Далдыкан и Амбарной подтверждают высокие концентрации в их составе алкилированных гомологов нафталина. Аккумуляция углеводородов в отдельных горизонтах осадочной толщи обусловлено не только просачиванием дизельного топлива, но и привнесением органических веществ с заболоченных участков и пойменных озер, а также погребением поверхностного слоя паводком 2021 г.

Ключевые слова: аварийный разлив, дизельное топливо, донные осадки, хлороформенный битумоид, углеводороды, алканы, полициклические ароматические углеводороды.

DOI: 10.31857/S0321059624010081 EDN: EDRISZ

ВВЕДЕНИЕ

Изучение антропогенного влияния, в том числе и катастрофического, базируется, как правило, на прямом определении концентраций загрязняющих веществ в компонентах экосистем [3, 4, 19]. Наиболее просто идентифицировать в объектах среды соединения, не имеющие природных аналогов (ксенобиотики – пестициды, искусственные радионуклиды, диоксины и т. д.), которые однозначно свидетельствуют о загрязнении. Сложнее дело обстоит с веществами, природные аналоги которых широко распространены и образуют устойчивый геохимический фон. В первую очередь это относится к углеводородам (УВ) – метановым, нафтеновым и ароматиче-

ским, особенно в районах, где происходит постоянное поступление загрязняющих веществ или их высачивание из осадочной толщи [9]. Поэтому обнаружение в донных осадках (ДО) УВ, даже в значительных количествах, – не прямое свидетельство аварийного воздействия на акваторию. Только детальные исследования на уровне молекулярных структур позволяют определить источники, пути поступления и трансформацию УВ в ДО. Этому способствует сама природа углеводородных молекулярных маркеров, обладающих целым набором индикаторных функций [7, 19, 24]. При этом мониторинговые исследования, включающие систему наблюдений во времени, позволяют определить направленность происходящих в экосистеме изменений.

Природная среда в Арктике наиболее уязвима к нефтяным разливам из-за экстремальных условий: низкой температуры воды и воздуха, ледяного покрова и полярной ночи. Поэтому арктические водоемы обладают более низким потенциалом са-

¹ Результаты работы получены в рамках выполнения Госзадания Министерства науки и высшего образования РФ (122011200369-1) с использованием научного оборудования ЦКП ФИЦ ЯНЦ СО РАН; экспедиции проведены при финансовой поддержке АО “НТЭК” и СО РАН, анализы – в рамках госзадания Минобрнауки России (тема FMWE-2024-0017), обобщение результатов и подготовка к публикации – при поддержке РНФ (проект 19-17-00234-П).

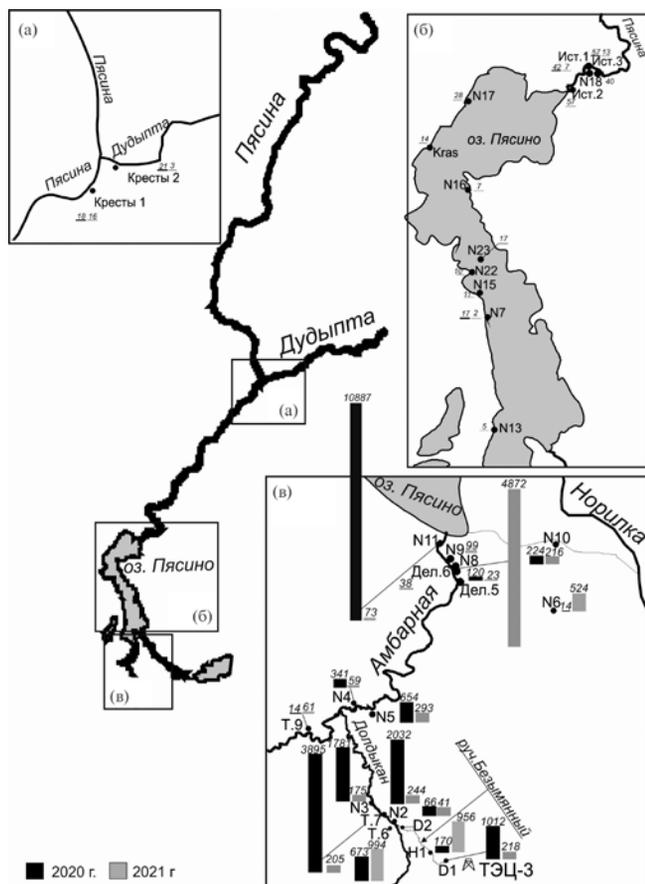


Рис. 1. Картограмма территории отбора проб ДО в Норило-Пясинской водной системе через 2 мес. (2020 г.) и через год (2021 г.) после аварийного разлива. Столбцы – концентрации УВ (мкг/г).

моочищения, а нарушенным экосистемам требуется больше времени для восстановления [7, 10, 19].

29 мая 2020 г. на ТЭЦ-3 в районе Кайеркан г. Норильска произошла разгерметизация бака резервного дизельного топлива (ДТ), принадлежащего Норильско-Таймырской энергетической компании (НТЭК) [11]. Этот резервуар, построенный в 1985 г., относится к ПАО ГМК «Норильский никель». ТЭЦ обслуживает в основном муниципальные объекты Норильского промышленного района, а также объекты предприятия Норникеля. ТЭЦ-3 работает на природном газе, ДТ используется как резервный источник и хранится в топливных резервуарах. Резервуар № 3, где произошла авария, был отремонтирован в 2017–2018 гг. и по результатам гидравлических испытаний был признан годным для хранения ДТ. Считается, что причина аварии – упущения в проектировании и недостатки

при строительстве основания резервуара, из-за которых произошло внезапное проседание свай фундамента вследствие таяния вечной мерзлоты [11]. Часть свай не опиралась на скальный грунт, что и привело к неравномерному распределению нагрузки. В резервуаре на момент аварии находилось ~21 тыс. м³ ДТ; наружу вылилось ~20 тыс. м³ (17 тыс. т) [15]. При этом 6000 т попало в грунт, остальные – в систему водотоков: руч. Безымянный, реки Далдыкан и Амбарную, притоки, питающие оз. Пясино (рис. 1).

В результате исследований ДО, проведенных авторами статьи через 2 мес. после разлива (с 29 июля по 13 августа 2020 г.) в рамках Большой Норильской экспедиции, было установлено, что ДТ распространилось по речному стоку на 31 км и практически не попало в оз. Пясино, тем более в Карское море [8].

Загрязнение в основном было сконцентрировано на участке от руч. Безымянного и р. Далдыкан до устья р. Амбарной, где содержание УВ в среднем составило 1457 мкг/г. В оз. Пясино и в р. Пясине концентрации УВ в ДО были в среднем в ~70 раз ниже (21 мкг/г).

Для изучения влияния разлива на экологию Норильско-Пясинской водной системы (НПВС) летом 2021 г. в рамках Большой Норильской экспедиции были продолжены исследования ДО. Цель исследования – определить изменения содержания и состава органических соединений, в том числе УВ в ДО через год после разлива.

Северная часть Красноярского края характеризуется коротким летом и низкой среднегодовой температурой. В подобных условиях даже маломасштабные антропогенные воздействия способны нанести значительный ущерб арктической экосистеме, которая может восстанавливаться десятилетиями [7, 11, 19, 28, 31].

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Пробы ДО старались отбирать на станциях с теми же координатами, что и летом 2020 г., по пути возможного распространения ДТ, а также на фоновых, незатронутых разливом участках. Для отбора проб использовали специальную трубку,

Таблица 1. Содержание и групповой состав ХБ поверхностного слоя ДО НПВС (*n* – количество проб)

Участок исследования	Станции	<i>n</i>	C _{орг} , %	ХБ, мкг/г	Групповой состав ХБ, %			
					УВ	Бензолные смолы	Спирто-бенз. смолы	Асфальтены
Интервал								
Среднее								
2020 г.								
руч. Безымянный – р. Далдыкан – р. Амбарная	Т1–Т10, 1а, 2а, 4а, 5а	14	$\frac{0.050-5.992}{1.264}$	$\frac{58-9650}{1617}$	$\frac{24.3-66.7}{47.4}$	$\frac{4.3-40.9}{19.7}$	$\frac{2.1-28.9}{15.5}$	$\frac{0.2-52.1}{17.1}$
Устье р. Амбарной	Амб. 1–Амб. 4, Амб. 6, Амб. 7 Дел. 1, Дел. 4, Дел. 5	9	$\frac{0.254-1.510}{0.729}$	$\frac{27-11556}{2221}$	$\frac{43.3-94.2}{62.4}$	$\frac{1.9-24.5}{13.1}$	$\frac{8.1-29.5}{19.9}$	$\frac{0.1-12.3}{4.6}$
оз. Пясино	оз. 10–оз. 13	4	$\frac{0.040-0.300}{0.180}$	$\frac{20-43}{33.3}$	$\frac{34.5-59.5}{43.9}$	$\frac{5.4-16.7}{11.1}$	$\frac{32.4-44.0}{37.1}$	$\frac{2.7-20.7}{7.9}$
р. Пясино (от истока до устья р. Тареи)	Ист. 1, Ист. 3, Ист. 9, Кресты 1, Кресты 2, Тарей 1, Тарей 2	7	$\frac{0.080-0.594}{0.292}$	$\frac{30-411}{187}$	$\frac{7.1-40.4}{22.9}$	$\frac{12.8-34.8}{22.4}$	$\frac{33.5-64.9}{44.7}$	$\frac{1.9-35.3}{9.9}$
Устье р. Пясины (Карское море)	Кар. 1 Кар. 3	2	2.734 6.810	122 7489	65.2 7.9	12.8 15.1	18.3 30.9	3.7 46.0
2021 г.								
руч. Безымянный – р. Далдыкан – р. Амбарная	D1, D2, N1, N1, N2–N5, T6, T7, T9	11	$\frac{0.476-1.737}{0.885}$	$\frac{129-6301}{1494}$	$\frac{13.5-36.6}{27.3}$	$\frac{13.3-63.0}{32.7}$	$\frac{5.0-39.5}{21.5}$	$\frac{4.0-26.2}{13.0}$
Устье р. Амбарной	N6, N8–N11, Дел. 5, Дел. 6	7	$\frac{0.939-3.044}{1.801}$	$\frac{69-5925}{1232}$	$\frac{13.5-82.2}{42.9}$	$\frac{4.3-54.7}{26.4}$	$\frac{6.6-42.1}{23.9}$	$\frac{0.9-20.8}{6.8}$
оз. Пясино	N7, N13, N15–N17, N22, N23, Kras	8	$\frac{0.429-2.207}{0.710}$	$\frac{10-224}{111.3}$	$\frac{4.0-20.5}{13.0}$	$\frac{10.2-31.1}{21.0}$	$\frac{43.2-64.5}{49.8}$	$\frac{8.9-24.9}{16.2}$
р. Пясино (от истока до устья р. Дудыпты)	N18, Ист. 1–Ист. 3, Кресты 1, Кресты 2	6	$\frac{0.429-1.175}{0.711}$	$\frac{35-196}{118.5}$	$\frac{8.5-20.2}{16.8}$	$\frac{12.6-22.2}{17.9}$	$\frac{32.7-72.3}{48.3}$	$\frac{6.4-30.0}{17.0}$

которая позволила получать не только поверхностный (0–5 см) слой, но и колонки ДО. В 2021 г. маршрут экспедиции включал в себя четыре ключевых участка (рис. 1): первый – руч. Безымянный (от места аварии до устья) – р. Далдыкан – р. Амбарная; второй – устье р. Амбарной до впадения в оз. Пясино; третий – оз. Пясино; четвертый – р. Пясино (от истока и в районе слияния с р. Дудыпта). Участок в устье р. Амбарной был исследован наиболее подробно, так как ранее он оказался наиболее загрязненным и здесь были установлены боновые заграждения для задержания распространения ДТ [8, 11].

Из высушенных при комнатной температуре проб ДО ситованием выделяли фракцию 0.5 мм. Оценку содержания экстрагируемого органического вещества определяли по выходу битумо-

идов, извлекаемых экстракцией хлороформом (ХБ) [2, 24].

Комплекс аналитических исследований включал в себя следующее: изучение структурно-группового состава ХБ и их фракций методом спектроскопии ИК-Фурье на спектрометре “Protege 460” фирмы “Nicolet” (США) в диапазоне волновых чисел 500–4000 см⁻¹, аттестованном в соответствии со стандартами ISO 9000 и 9002 Госстандартом России. Расшифровка спектров проведена по атласам ИК-спектров и таблицам волновых чисел [1].

Групповой состав ХБ определяли по аттестованной методике с помощью жидкостно-адсорбционной колоночной хроматографии после осаждения асфальтенов 40-кратным количе-

ством петролейного эфира. Мальтеновую часть разделяли на УВ, бензольные и спиртобензольные смолы при сочетании элюэнтного (для УВ) и вытеснительного (для смолистой части) методов на стеклянных колонках, заполненных силикагелем [16].

Для анализа алканов использовали хромато-масс-спектрометр “Agilent 6890” (США), имеющий интерфейс с высокоэффективным масс-селективным детектором “Agilent 5973N”, с кварцевой капиллярной колонкой 30 м × 0.25 мм и импрегнированной фазой HP-5MS; газ-носитель – гелий, скорость потока – 1 мл/мин. Температура менялась от 100 до 300°C со скоростью 6°C/мин., при температуре испарителя 320°C ионизирующее напряжение источника – 70 эВ.

Идентификацию соединений проводили по времени удерживания путем сравнения полученных масс-фрагментограмм с уже имеющимися спектрами в библиотеке системы [12].

Органический углерод $C_{орг}$ в ДО определяли методом сухого сжигания на анализаторе “Metabak CS-30” (РФ). Для пересчета концентраций УВ в ДО в концентрации $C_{орг}$ использовали коэффициент 0.86 [7].

Суммарную концентрацию ПАУ определяли флуоресцентным методом на приборе “Trilogy” (США) относительно стандарта нефтепродукта в гексане (ГСО 7950) [22], а их состав – на жидкостном хроматографе “Lab Alliance” (“Shimadzu”, Япония) методом высокоэффективной жидкост-

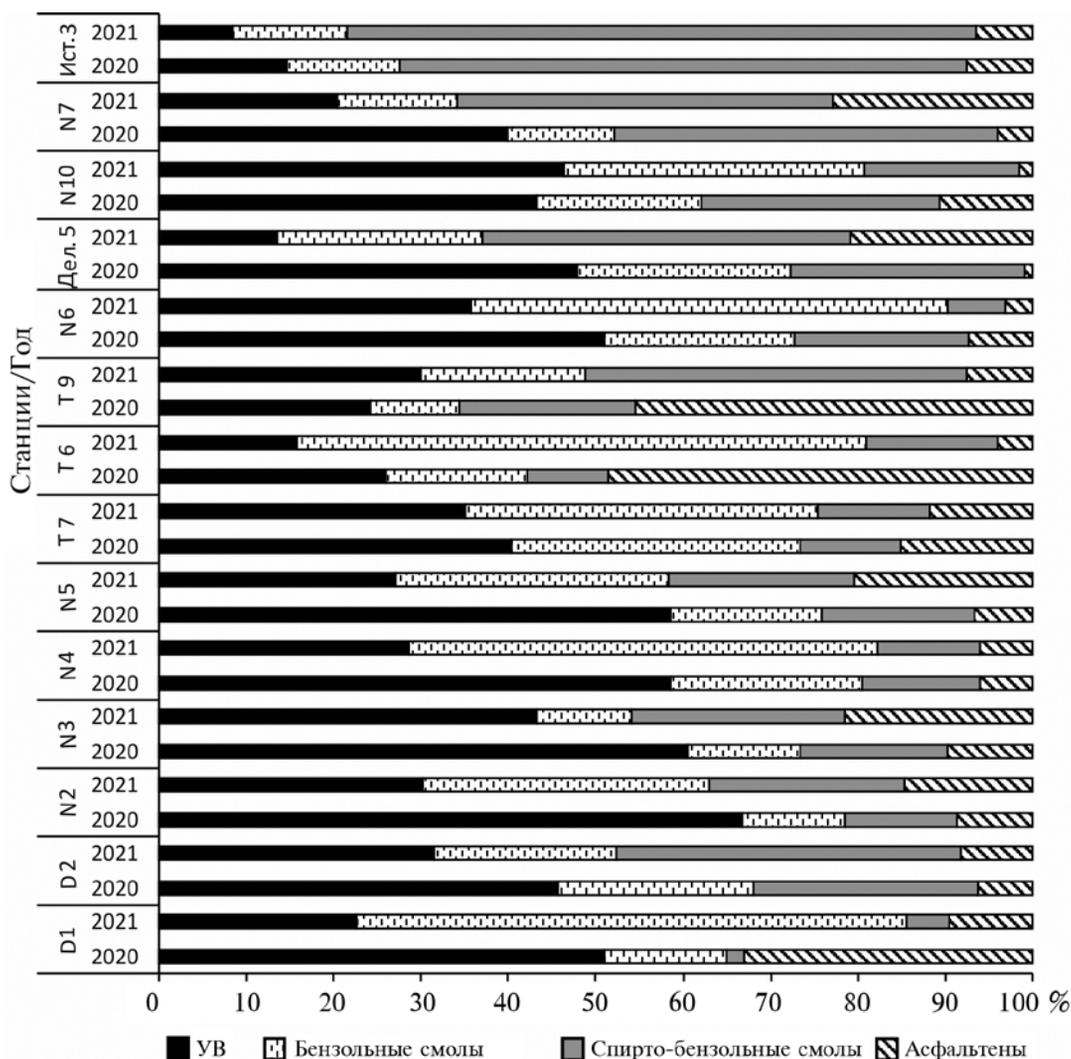


Рис. 2. Изменение группового компонентного состава ХВ в ДО некоторых станций в 2021 и 2020 гг.

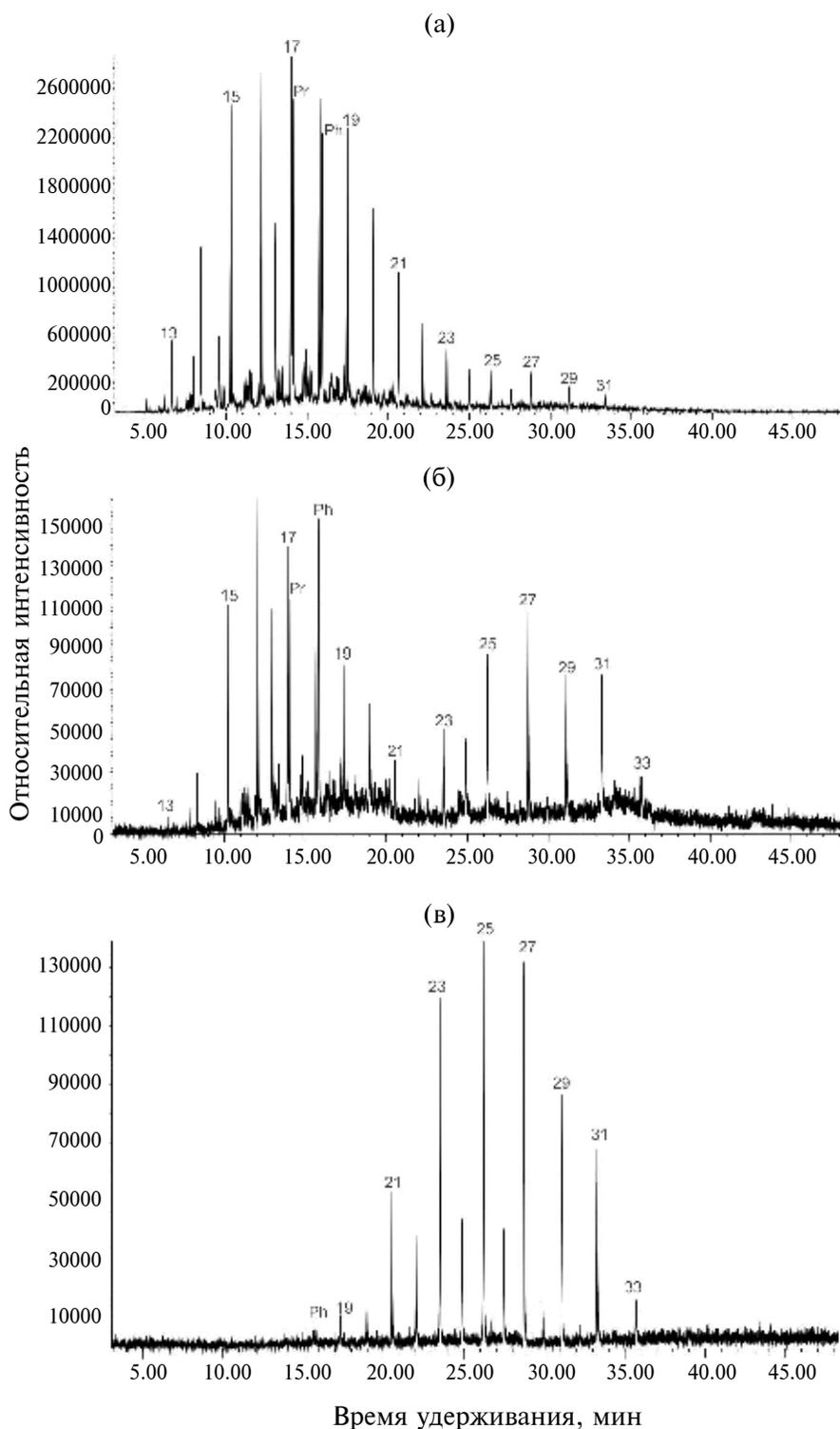


Рис. 3. Масс-фрагментограммы (m/z57) алканов в ДО: а – в устье р. Амбарной (ст. N10, 2020 г.); б – в устье р. Амбарной (ст. N10, 2021 г.); в – восток р. Пясины (ст. Ист. 3, 2021 г.).

ной хроматографии (ВЭЖХ) с флуоресцентным детектором “RF 20A” и колонкой “Envirosep RP” при температуре термостата 40°C в условиях градиента по объему ацетонитрила в воде от 50 до

90%; скорость элюирования – 1 см³/мин. Расчет проводили с помощью программного обеспечения “LC Solution”. Калибровали прибор при помощи индивидуальных ПАУ (фирма “Supelco”)

Таблица 2. Состав алканов ДО (жирный шрифт – фоновые площадки)

Станция	Горизонт, см	Состав алканов, % суммы			L/H	Максимум н-алканов	Изопреноиды/ н-алканы	CPI (C ₁₂ -C ₃₃)	Pr/Ph	Pr/C ₁₇	Ph/C ₁₈	Ki = (Pr+ Ph)/ (C ₁₇ +C ₁₈)
		н-алканы	изо- пре- ноиды	2-и 3-мети- лалканы								
руч. Безымянный – р. Далдыкан – р. Амбарная												
N1	0–5	62.2	12.5	25.3	0.69	C _{17, 20}	0.20	1.41	0.52	0.70	1.19	0.96
N1	0–5	57.3	27.1	15.6	1.01	C ₁₈	0.47	1.24	0.57	1.32	2.16	1.72
D2	0–5	90.0	7.9	2.1	0.16	Нечетные C _{25–33}	0.09	2.91	1.07	1.20	1.52	1.33
N2	0–5	45.9	26.4	27.7	2.16	C _{17, 18}	0.57	1.08	0.71	0.73	1.62	1.29
N3	0–5	45.6	18.1	36.3	1.60	C ₁₉	0.40	1.26	0.45	0.72	1.44	1.10
N4	0–5	46.8	24.3	28.9	1.43	C ₁₉	0.52	1.23	0.71	1.26	1.77	1.51
N5	0–5	45.8	30.0	24.2	2.32	C ₁₇	0.65	1.66	0.75	0.86	2.17	1.42
T.6	0–5	50.8	27.8	21.4	2.63	C ₁₇	0.55	1.23	0.58	0.88	2.45	1.48
T.9	0–5	85.4	7.6	6.9	0.12	Нечетные C _{27–33}	0.09	3.91	0.75	0.68	1.11	0.88
Устье р. Амбарной												
N8	0–10	50.3	30.2	19.5	17.87	C ₁₆	0.6	0.86	1.29	1.63	1.33	1.28
N6	0–5	49.4	28.5	22.1	3.13	C ₁₇	0.58	1.08	0.54	0.85	1.79	1.29
	5–10	83.5	16.5	Следы	0.45	Нечетные C _{25–29}	0.20	1.77	0.27	0.76	2.64	1.73
	10–15	72.8	11.9	15.3	0.24	Нечетные C _{27–33}	0.16	2.36	0.23	0.61	3.36	1.86
	15–20	74.6	15.3	10.1	0.23	Нечетные C _{27–33}	0.21	4.21	0.75	1.04	4.87	1.88
	20–25	56.6	18.8	24.6	0.76	Нечетные C _{27–33}	0.33	1.84	0.67	0.83	2.41	1.36
	25–30	69.6	21.1	9.3	0.38	Нечетные C _{27–33}	0.30	2.56	0.33	1.59	4.88	3.22
	30–35	60.4	21.7	17.9	1.34	C ₁₆	0.36	1.50	0.19	0.34	2.47	1.24
N10	0–5	58.8	20.7	20.5	0.78	C ₁₆ [*] нечетные C _{27–33}	0.35	1.61	0.67	0.77	1.88	1.41
	5–10	75.52	15.10	9.38	0.63	Нечетные C _{27–33}	0.20	2.51	0.51	0.51	1.67	1.26
	10–15	66.43	19.98	13.59	0.61	Нечетные C _{27–33}	0.30	2.45	1.20	0.80	2.00	1.27
	15–20	67.31	19.15	13.55	0.57	Нечетные C _{27–33}	0.30	2.28	0.54	0.77	2.56	1.56
	20–25	75.46	13.91	10.64	0.39	Нечетные C _{27–33}	0.18	1.96	0.38	0.61	3.05	1.57
	25–30	42.42	32.69	24.90	0.71	Нечетные C _{25–29}	0.77	1.48	0.19	1.44	7.60	5.35
	30–35	19.45	53.02	27.54	0.48	Нечетные C _{25–29}	2.73	1.95	0.58	12.00	29.00	24.17
	35–40	22.31	49.96	27.73	1.01	Нечетные C _{25–29}	2.24	1.35	0.31	5.00	22.80	16.01
Дел. 5	0–5	87.5	6.5	6.0	0.12	Нечетные C _{25–33}	0.07	4.08	0.67	0.90	1.70	1.25
Дел. 6	0–5	63.2	20.0	16.8	0.69	C ₁₆ [*] нечетные C _{27–33}	0.32	1.39	0.42	0.88	2.16	1.65

N11	0–10	90.1	7.2	2.7	0.20	Нечетные C _{27–33}	0.08	3.06	0.63	0.60	1.48	0.95
	10–15	50.59	16.24	33.17	0.85	Нечетные C _{27–33}	0.32	1.58	3.81	0.29	0.69	1.74
	15–20	56.45	11.30	32.25	0.37	Нечетные C _{27–33}	0.20	2.26	4.76	0.42	0.66	2.32
	20–25	79.8	14.5	5.7	0.30	Нечетные C _{27–33}	0.18	2.89	0.44	0.87	2.99	1.71
	25–30	66.9	20.8	12.4	0.63	Нечетные C _{27–33}	0.31	1.84	0.37	0.64	3.17	1.52
	30–35	74.7	15.8	9.5	0.40	Нечетные C _{27–33}	0.21	2.15	0.27	0.65	1.97	1.38
оз. Пясино												
N13	0–5	94.8	3.0	2.2	0.12	Нечетные C _{27–33}	0.03	3.53	0.52	0.29	0.88	0.51
N15	0–5	84.5	8.3	7.2	0.13	Нечетные C _{27–33}	0.10	3.75	1.14	1.45	1.70	1.56
N16	0–5	89.1	8.4	2.5	0.09	Нечетные C _{27–33}	0.09	3.97	0.48	1.30	2.88	2.07
	5–10	57.8	20.4	21.8	2.51	C ₁₅	0.35	1.34	1.08	0.82	1.73	1.10
	10–15	88.7	6.8	4.5	0.12	Нечетные C _{27–33}	0.08	4.87	0.83	0.88	1.29	1.06
	15–20	66.6	17.3	16.0	0.83	C ₁₆ , нечетные C _{27–33}	0.26	1.85	0.86	0.68	1.80	1.22
	20–25	93.9	6.1	Следы	0.05	Нечетные C _{27–33}	0.06	5.45	0.61	1.50	2.91	2.15
N17	0–5	93.1	5.3	1.6	0.11	Нечетные C _{27–33}	0.06	4.16	0.60	0.76	1.28	1.01
р. Пясино												
N18	0–10	84.9	7.3	7.9	0.13	Нечетные C _{27–33}	0.09	3.94	0.45	0.71	2.44	1.48
	10–15	58.5	25.9	16.6	3.10	C ₁₅	0.44	0.73	1.28	0.90	1.62	1.12
	15–20	68.3	17.9	13.8	0.90	C ₁₆ нечетные C _{27–33}	0.26	2.03	0.91	0.72	1.47	0.98
Ист.3	0–5	96.7	2.1	1.2	0.04	Нечетные C _{27–33}	0.02	6.69	0.71	0.70	1.23	0.93
Кресты 1	0–5	88.4	5.8	5.8	0.10	Нечетные C _{27–33}	0.07	4.31	0.84	0.89	2.34	1.63
Кресты 2	0–5	99.1	0.9	Следы	0.03	Нечетные C _{27–33}	0.01	3.82	0.38	0.57	1.63	1.07

и их смесей. В результате были определены индивидуальные полиарены, рекомендованные Агентством по охране окружающей среды (ЕРА, США) [26]: нафталин (НАФ), 1-метилнафталин (1-Ме-НАФ), 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(к)флуорантен (БкФ), перилен (ПРЛ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом участке отбирали ДО на расстоянии 0.6–13.8 км от места разлива ДТ. Содержание ХБ здесь в верхнем слое менялось от 129 до 6301 мкг/г (табл. 1). Средняя концентрация ХБ на этом участке лишь незначительно уменьшилась по сравнению с 2020 г.: с 1617 до 1494 мкг/г. При этом практически на всех станциях произошло уменьшение количества УВ в составе ХБ по сравнению с 2020 г. – в среднем с 47.4 до 27.3%; исключение – на фоновой незагрязненной ст. Т9 (рис. 2).

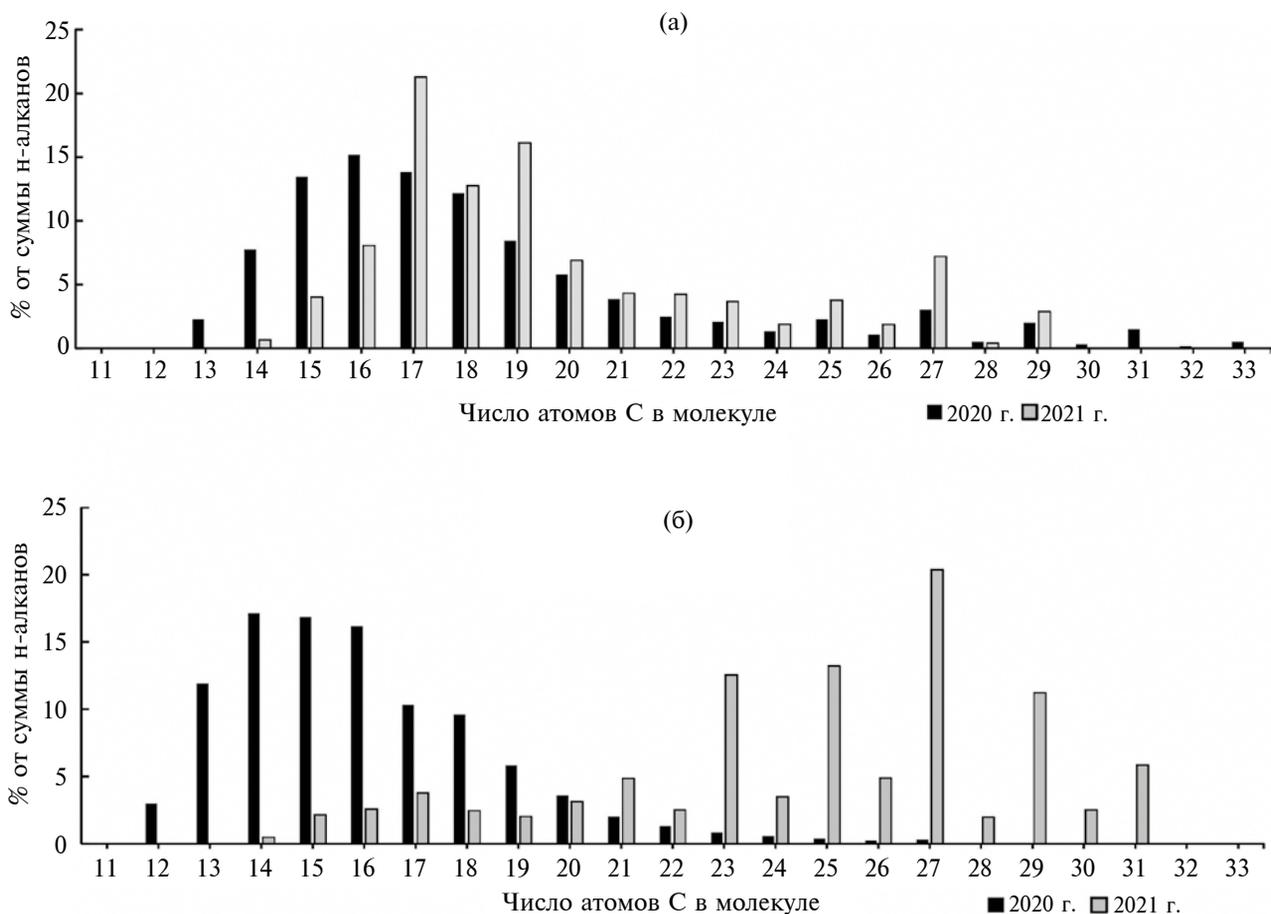


Рис. 4. Состав алканов в поверхностном слое ДО на станциях N5 (а) и N11 (б) в 2020 и 2021 гг. Расположение станций приведено на рис. 1.

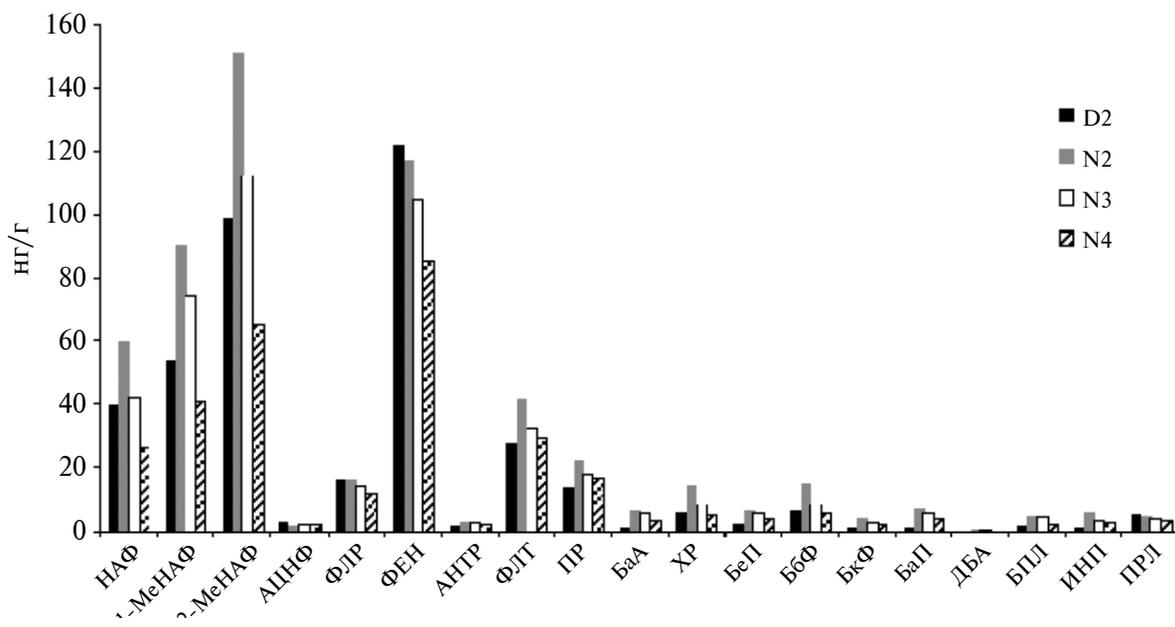


Рис. 5. Состав ПАУ в поверхностном слое ДО на отдельных станциях в 2021 г.

В ДО р. Амбарной, особенно в устьевой области, где в 2020 г. наблюдались наиболее высокие концентрации ХБ, в 2021 г. их содержание в среднем уменьшилось в 1.8 раз – с 2221 до 1232 мкг/г, как и количество УВ – с 62.4 до 42.9% (в 1.5 раза). Последнее вызвало увеличение бензольных и спирто-бензольных смол (рис. 2). В меньшей степени произошло изменение относительно количества асфальтенов. Однако количество УВ в составе ХБ на первом и втором участках (в среднем 27.3 и 45.9% соответственно) оставалось более высоким, чем в оз. Пясино и в р. Пясино (в среднем 13 и 16.8% соответственно).

Средние концентрации УВ, которые считаются нефтяными [4], в зависимости от участка уменьшались в следующей последовательности: устье р. Амбарная (835 мкг/г, $\sigma = 1788$) > руч. Безымянный – р. Далдыкан – р. Амбарная (306, $\sigma = 273$) > р. Пясино (23, $\sigma = 20$) > оз. Пясино (12 мкг/г, $\sigma = 8$). Столь высокие значения обусловлены неравномерным распространением загрязнения в ДО разного гранулометрического типа, определяющих их разные сорбционные свойства.

Состав алканов различен как на разных исследованных участках (в том числе и в фоновых пробах), так и в сравнении с 2020 г. (рис. 3; табл. 2). Если в 2020 г. n-алканы доминировали над изо-соединениями (рис. 3а), то в 2021 г. фитан (Ph), имеющий преимущественно нефтяное происхождение [18, 32], преобладал над n-C₁₈, что происходит из-за сохранения более стойких изо-алканов. Несмотря на это, на первом и втором участках в ДО содержание n-алканов (табл. 2) было значительно ниже (в среднем 46–62%), При этом в их составе доминировали легкие гомологи (рис. 3б) и $L/H > 1$ ($L/H = \sum C_{12}-C_{20} / \sum C_{21}-C_{33}$).

Однако в отдельных случаях количество УВ в слое 0–5 см возросло по сравнению с 2020 г., в частности на ст. №6 – в 37 раз с 14 до 524 мкг/г (рис. 1). Здесь зафиксировано высокое содержание легких гомологов ($L/H = 3.13$ (табл. 2)); возможно, происходит дальнейшее загрязнение этой акватории.

В оз. Пясино и р. Пясино n-алканы составляли 85–97% суммы и в их составе доминировали вы-

сокомолекулярные нечетные гомологи (рис. 3в). Поэтому значения L/H колебались в диапазоне 0.11–0.53. Преобладали нечетные n-алканы C₂₅–C₂₉, и значения СРІ были значительно выше (3.53–6.69), чем в ДО первого и второго участков (1.08–1.30) (табл. 2; рис. 3в).

На мелководье на ст. N5 (р. Амбарная, гл. 0.8 м) при прогреве воды в 2021 г. произошло развитие фитопланктона, в результате в составе алканов ДО увеличилась концентрация автохтонного гомолога n-C₁₇ (рис. 4а). В устье р. Пясины (ст. N11), где содержание УВ уменьшилось в 149 раз по сравнению с 2020 г., в составе алканов доминировали аллохтонные наиболее устойчивые нечетные гомологи n-C₂₃–C₂₉ (рис. 4б). В отдельных случаях в низкомолекулярной области доминировали четные гомологи n-C_{16, 18} (табл. 2), особенно в ДО устья р. Амбарной.

Концентрации ПАУ в ДО в 2021 г. менялись от аналитического нуля до 1027 нг/г, т. е. в меньшем интервале, чем в 2020 г., когда максимальная величина составила 3865 нг/г. В составе ПАУ на первом и втором участках наряду с наиболее распространенным в природе ФЕН доминировал 2-МеНАФ (рис. 5) – маркер нефтяного генезиса полиаренов [17, 20, 28].

Для изучения возможного проникновения нефтепродуктов в осадочную толщу в 2021 г. было проведено исследование колонок ДО на некоторых станциях. Распределение УВ в ДО различалось в зависимости от района. В частности, на ст. №6 количество УВ, как и алканов, возросло к слою 25–30 см (табл. 2). При этом произошел рост изопреноидов, поэтому значение коэффициента изопреноидности K_i ($K_i = (Pr+Ph)/(C_{17}+C_{18})$) увеличилось до 3.22, отношение Ph/C₁₈ – до 4.88. На горизонте 30–35 см распределение алканов становилось бимодальным, так как в низкомолекулярной области доминировал n-C₁₆. На ст. N10 в болотистой дельте р. Амбарной в ДО также наблюдалось увеличение концентраций как УВ, так и ПАУ только к горизонту 30–35 см (рис. 6).

В ДО изменялся состав алканов (табл. 2; рис. 7): возросло количество автохтонных алка-

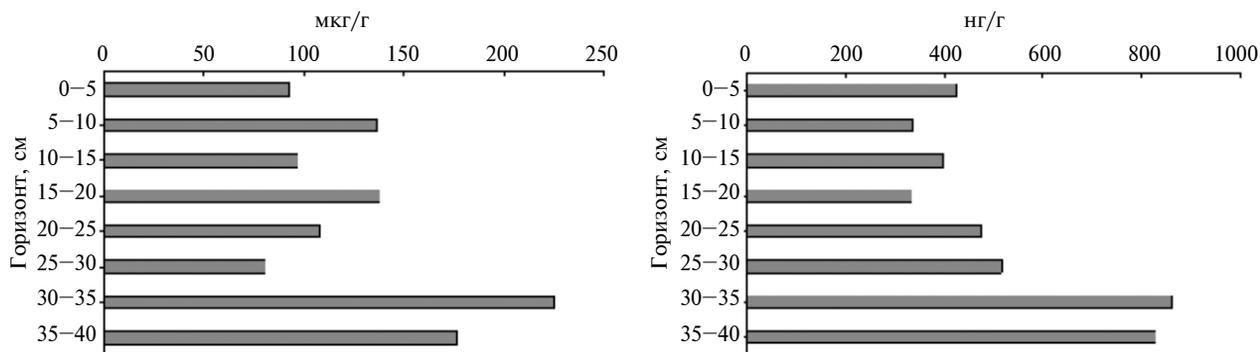


Рис. 6. Распределение в толще ДО на ст. N10 в устье р. Амбарной УВ (а) и ПАУ (б).

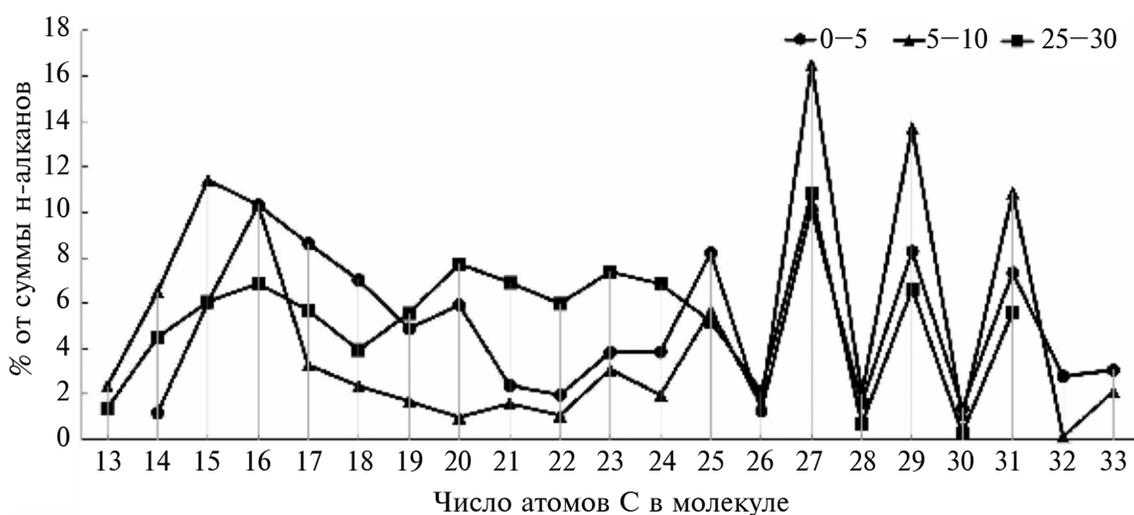


Рис. 7. Изменение состава н-алканов с глубиной захоронения на ст. N10.

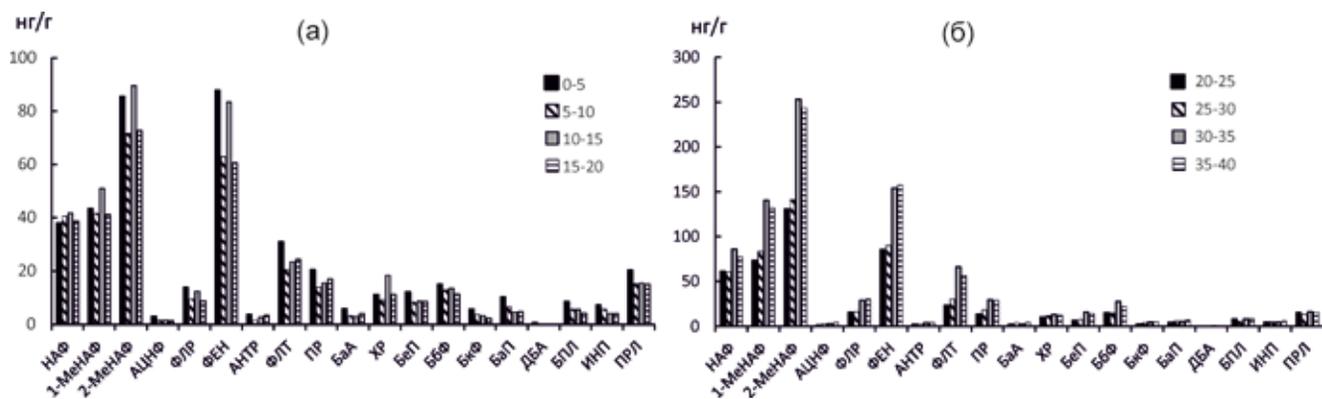


Рис. 8. Изменение состава ПАУ с глубиной захоронения на ст. N10.

нов $n-C_{15}$ (горизонт 3–10 см) и $n-C_{16}$ (горизонт 25–30 см). Содержание изо-соединений здесь возросло в 3.5 раза (до 53.02%) за счет уменьшения н-гомологов в 3.9 раз (до 19.45%). При этом возрос коэффициент K_i в 19.1 раз (до 24.17).

Концентрации ПАУ на ст. N10 увеличились от поверхности к слою 30–35 см практически в два раза: от 424 до 862 нг/г. В составе ПАУ в толще ДО (рис. 8) был рост содержания 2-МеНАФ (от 56 до 283 нг/г). В меньшей степе-

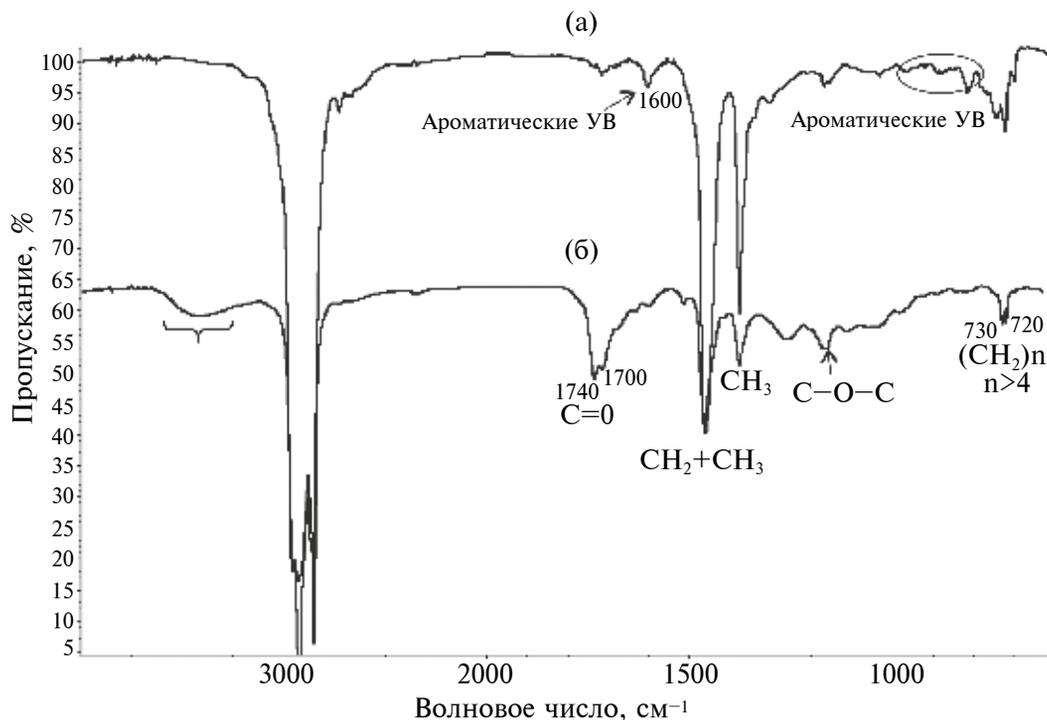


Рис. 9. ИК-спектр ХБ в ДО устья р. Амбарной на ст. N11 в 2020 г. (а) и в 2021 г. (б).

ни менялись концентрации ФЕН (от 88 до 154 нг/г), ФЛР (от 31 до 66), ПР (от 20 до 30) и ХР (от 11 до 13 нг/г), а содержание БаП уменьшилось с 10 до 5, ИНП – с 7 до 5 нг/г. При этом сумма нафталинов увеличилась от поверхностного слоя к горизонту 30–35 см от 39.4 до 55.6% суммы ПАУ, а Σ НАФ/ФЕН – с 1.9 до 3.1 раз. В меньшей степени произошел рост отношения ФЛТ/ПР – с 1.5 до 2.2.

В оз. Пясино ДО имеют более сложное строение. В ДО происходит переслаивание алевритового и глинистого материала разной крупности. Слой 0–5 см состоит из мелкозернистого песка темно-коричневого цвета. Ниже наблюдаются слои мелкого алевропеска оливково-темно-серого цвета. На глубине >20 см происходит постепенный переход алеврито-песчанистого ДО в оливково-темно-серый. Подобный разрез может сформироваться при смене озерного осадконакопления на речное [13]. Поэтому с увеличением глубины захоронения (ст. N16, N18) (табл. 2) происходило изменение состава алканов с бимодальным распределением гомологов. Отношение L/H менялось от 0.11–0.13 до 2.51–3.11, так как в толще ДО, с одной стороны, наблюдался резкий рост легких гомологов в со-

ставе алканов, а с другой – в высокомолекулярной области увеличивалось количество нечетных алканов, что привело к росту значений СР1 (отношение нечетных алканов к четным в высокомолекулярной области) до 5.45.

Таким образом, через год после разлива изменились не только концентрации органических соединений в ДО, но и групповой состав ХБ, так как уменьшилось количество УВ и увеличилось количество смолистых компонентов (бензольных и спирто-бензольных смол). Более консервативная фракция асфальтенов изменилась в меньшей степени (табл. 1; рис. 2). Однако концентрации УВ в составе ХБ на первом и втором участках НВПС (в среднем 27.3 и 26.9% соответственно) оставались более высокими, чем в оз. Пясино и р. Пясине (в среднем 13.0 и 16.8% соответственно). Смолы и асфальтены малодоступны процессам биодegradации, их метаболизм идет медленно, иногда десятки лет. Скорости трансформации этих крупных молекул ограничены низкими растворимостью и скоростью массопереноса в водной среде, поэтому они медленнее разрушаются микроорганизмами [30, 34]. Примечательно, что даже через восемь лет после аварии “Эксон Валdez” в ДО наименее

выветренной оказалась асфальтеновая фракция битумоидов [31].

Согласно полученным данным, в ДО НПВС первого и второго участков доля УВ в составе $C_{\text{орг}}$ в среднем колебалась в интервале 6.2–8.3%, на фоновых станциях – 0.50–0.60%, а в оз. Пясино и р. Пясины составила всего 0.28–0.21%. В наиболее загрязненных ДО р. Амбарной в 2021 г. по сравнению с 2020 г. содержание УВ уменьшилось в пересчете на сухой вес почти в два раза, а на участке руч. Безымянный – р. Далдыкан в 2.3 раза. Однако, как и раньше, максимум содержания УВ в 2021 г. наблюдался в устье р. Амбарной в акватории постановки боновых заграждений в 2020 г., на ст. N8 – 4872 мкг/г (рис. 1), 13.8% в составе $C_{\text{орг}}$.

В оз. Пясино и р. Пясины концентрации УВ в ДО близки к фоновым значениям: 10 мкг/г в песчаных и 50 мкг/г в илистых [4, 7, 25]. При этом в составе $C_{\text{орг}}$ их доля $\leq 1\%$, что характерно для природных УВ [7]. Их концентрации также зависят и от особенностей течения рек на различных участках, и от гранулометрического состава отложений.

Последовательность распределения средних концентраций УВ в поверхностных ДО в 2021 г. сохранилась для разных участков, так как и в 2020 г. их величины изменялись [8] в следующем порядке: устье р. Амбарной (1914 мкг/г, $\sigma = 3428$) > руч. Безымянный – р. Далдыкан – р. Амбарная (1000, $\sigma = 1351$) > р. Пясины (27, $\sigma = 17$) > оз. Пясино (15 мкг/г, $\sigma = 6$). Несмотря на снижение концентраций УВ в ДО первого и второго участков, их величины превышали фоновое значение для илистых отложений [4, 32] – на первом участке в 6, на втором в 19 раз. Кроме того, необходимо учитывать, что в этом районе помимо месторождений сульфидных руд известны крупные угольные месторождения, а также нефтепроявления, так как скважинами были вскрыты природные битумы в ДО долины р. Норилки [6, 13]. Совокупность перечисленных факторов позволяет предполагать повышенный природный фон УВ в ДО.

Присутствие нефтепродуктов в ДО подтверждают результаты ИК-Фурье-спектроскопии, согласно которым в ХБ ДО устья р. Амбарной

в 2020 г. преобладали алифатические соединения, полосы поглощения (п.п.) – 720 см^{-1} . Кроме того, увеличилось содержание ароматических УВ в области п.п. 750, 810 см^{-1} , соответствующих поглощению незамещенных атомов углерода в бензольных кольцах, и п.п. в области 1600 см^{-1} – валентные колебания связей С = С в ароматических циклах (рис. 9а). Алифатические УВ представлены соединениями с меньшим числом метиленовых групп в цепи, о чем можно судить по отсутствию дублета для высокомолекулярных n-алканов в области 720–730 см^{-1} , характерных для спектров УВ в ДО на фоновых участках. Это указывает на участие в структуре ХБ ароматических УВ (возможно, ПАУ), которые содержатся в составе ДТ. Через год на ст. N11, где содержание УВ уменьшилось в 149 раз по сравнению с 2020 г., в ИК-спектре отмечено увеличение количества кислородсодержащих соединений – карбонильных (п.п. 1710, 1740 см^{-1}), эфирных (п.п. 1170 см^{-1}) и гидроксильных (п.п. 3300–3400 см^{-1}) групп (рис. 9б). Последнее может указывать на активно идущие процессы трансформации УВ из-за окислительной деструкции ДТ с образованием карбоновых кислот и сложных эфиров.

ДТ – один из наиболее легких продуктов переработки нефти, который не только испаряется, но довольно хорошо растворяется в воде. Оградительные боны способны удерживать загрязняющие вещества, плотность которых меньше плотности воды. Очистить воду механическим способом от ДТ с помощью сбора с поверхности или откачки загрязненной воды практически невозможно. Поэтому содержание УВ в воде оз. Пясино в первые дни после аварии превышало ПДК для нефтяных УВ (50 мкг/л) в десятки раз [11]. Легкие УВ, наиболее растворимые, беспрепятственно преодолевают боновые заграждения, попадая в воду и при седиментации в ДО.

Исследование устойчивости углеводородных классов показало [27, 34], что наиболее легко деградируют n-алканы (особенно легкие), затем – изо-алканы и только потом – ароматические соединения. В частности, количество алканов в легкой иранской нефти на побережье Средиземного моря в течение 30 дней (ноябрь–

декабрь) уменьшилось на 70% [21], в дальнейшем скорость их деградации снижалась. Накопление более сложных и разветвленных молекул с циклической структурой и увеличение молекулярного веса в гомологических рядах УВ приводят к нарастанию токсичности нефтезагрязнения, особенно опасны для окружающей среды ПАУ [14, 20].

Согласно данным авторов статьи, уже через 2 мес. после разлива в 2020 г. даже при непосредственном поступлении загрязнения (согласно конфигурациям их хроматограмм и значениям молекулярных маркеров) состав УВ не соответствовал алканам ДТ [8]. Последнее обусловлено быстрой деградацией нефтяных алканов в составе УВ в ДО. Максимум *n*-алканов в 2021 г. по сравнению с 2020 г. на первом и втором участках передвинулся от гомологов C_{13} – C_{17} к гомологам n - C_{16} – C_{19} (табл. 2). Последнее связано с разложением легких наименее устойчивых соединений (рис. 3). В 2020 г. отношение *L/H* для первого участка составило в среднем 2.11 при максимальном значении 3.51, а второго участка – 5.62 при максимальном значении 16.71; в 2021 г. средние величины этих отношений составили 1.69 и 4.5 соответственно.

Показателем биохимического превращения нефтяных УВ служит также отношение изо-алканов к нормальным алканам. Из полученных данных следует (табл. 2), что коэффициент изопреноидности K_i в ДО первого и второго участков в 2021 г. (в среднем 1.35 и 1.31) был выше, чем в ДО третьего и четвертого участка (1.28), и выше, чем в загрязненных районах в 2020 г. (1.05). Разложение УВ, видимо, проходило в основном за счет утраты низкомолекулярных *n*-алканов и увеличения доли изопреноидов. Поэтому на хроматограммах практически отсутствовал “горб” (УСМ) неразрешенных нефтеноароматических соединений (рис. 3).

Преобладание четных низкомолекулярных *n*-алканов в верхнем слое ДО связывают с наличием в составе ОВ продуктов бактериальной биodeградации нефтяных компонентов или со вкладом продуктов жизнедеятельности микробиоты [5, 29, 30]. В загрязненных ДО первого и второго участков микробная деградация *n*-ал-

канов также привела к росту четных гомологов в низкомолекулярной области (табл. 2). Напротив, в большинстве проб оз. Пясино и р. Пясины в составе алканов поверхностного слоя ДО преобладали нечетные наиболее устойчивые аллохтонные гомологи n - C_{25} – n - C_{29} . Низкомолекулярные алканы доминировали только в более глубоких горизонтах на ст. N16 (на глубине 5–10 см) и N18 (10–15 см), где значения *L/H* составили 2.5 и 3.1 соответственно. Минимальная величина этого отношения приурочена к самой северной станции.

Содержание ПАУ в ДО также уменьшилось по сравнению с 2021 г. Тем не менее в их составе доминируют алкилированные гомологи нафталина (рис. 5). Сумма нафталинов составила в среднем 43.7% (выше данных за 2020 г. – 36%) на первом участке до устья р. Амбарной. При этом в составе ПАУ среди нафталинов доминировал 2-МеНАФ – маркер нефтяного происхождения ПАУ [23, 35]. Необходимо учитывать, что алкилированные полиарены более токсичные, чем незамещенные [27]. Однако их концентрации, согласно полученным результатам, оказались настолько низкие, что не могут существенно влиять на токсичность ДО.

Нефтяное происхождение ПАУ в составе ДО подтверждают также отношения ФЕН/АНТР (для различных районов – 17–64), ФЛТ/(ФЛТ+ПР) (0.60–0.66). Для нефтяных полиаренов должно быть ФЕН/АНТР > 10, ФЛТ/(ФЛТ+ПР) > 0.5 [19, 33, 35].

Если в 2020 г. максимально загрязненными УВ оказались верхние слои ДО [13], то в 2021 г. нефтепродукты проникли на глубину за счет миграции и перераспределения. Необходимо учитывать, что верхние слои колонок сложены песчанистым, легко проницаемым веществом, что приводит к просачиванию ДТ до глубины, на которой ДО становятся илистыми. Последнее приводит к росту концентраций как УВ, так и ПАУ в глубинных горизонтах (рис. 6). Кроме того, концентрации УВ в ДО могут увеличиваться из-за паводка в 2021 г. (погребение более загрязненного слоя) или привноса органических соединений с окрестных заболоченных участков и из пойменных озер.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение ДО НПВС через год после аварийного разлива ДТ установило, что, несмотря на низкую самоочищающую способность водоемов в Арктике, изменились не только концентрации органических соединений, но и групповой состав ХБ, так как уменьшилось содержание УВ и увеличилось содержание смолистых компонентов. В наименьшей степени изменения затронули более консервативную фракцию асфальтенов.

В наиболее загрязненных ДО устья р. Амбарной в акватории постановления боновых заграждений в 2021 г. по сравнению с 2020 г. содержание УВ уменьшилось в пересчете на сухой вес почти в 2 раза (максимум на ст. N8–4872 мкг/г, 13.8% в составе $C_{орг}$), а на участке руч. Безымянный – р. Далдыкан – в 2.3 раза. Однако в устье р. Амбарной их концентрации превышают фон для илистых ДО (50 мкг/г) в 19 раз, а на участке руч. Безымянный – р. Далдыкан – р. Амбарная – в шесть раз.

Присутствие нефтепродуктов в ДО на первом и втором участках подтверждают результаты исследования группового компонентного состава ХБ – согласно которым УВ преобладали над смолисто-асфальтеновыми, а также индивидуальный состав ПАУ. В оз. Пясино и р. Пясине величины УВ в ДО близки к фоновым значениям (в среднем – р. Пясино – 23, $\sigma = 20$; оз. Пясино – 12, $\sigma = 8$). При этом в составе $C_{орг}$ их доля $\leq 1\%$, что характерно для природных УВ. Их концентрации также зависят и от особенностей течения рек на разных участках, а также от гранулометрического состава отложений.

По данным ИК-спектроскопии, в ХБ на ст. N11 – с максимальным содержанием УВ – в 2020 г. через год после разлива ДТ увеличилось количество кислородсодержащих групп и связей – карбонильных, эфирных, гидроксильных. Процессы окисления УВ происходят с образованием спиртов и альдегидов, кетонов, кислот и сложных эфиров.

Разложение УВ осуществлялось в основном за счет утраты низкомолекулярных н-алканов. Максимум н-алканов в составе алканов ДО на

первом и втором участках в 2021 г. относительно 2020 г. передвинулся с C_{13} – C_{17} к гомологам н- C_{16} – C_{19} . Поэтому на хроматограммах алканов практически отсутствовал “горб” (УСМ) неразрешенных нафтоароматических соединений. Микробная деградация н-алканов также привела к росту четных гомологов в низкомолекулярной области. Напротив, в большинстве проб оз. Пясино и р. Пясины в составе алканов преобладали нечетные наиболее устойчивые аллохтонные гомологи н- C_{25} –н- C_{29} . Низкомолекулярные алканы доминировали только в глубинных горизонтах ДО, где их состав был более “биогенным” (увеличивалось количество низкомолекулярных гомологов, в частности н- C_{16}).

Если в 2020 г. максимально загрязнены по УВ были поверхностные ДО, то в 2021 г. нефтепродукты проникли на глубину за счет миграции и перераспределения, а также могли быть привнесены с ОВ с окрестных заболоченных участков и из пойменных озер или из-за погребения под слоем ДО после паводка в 2021 г.

Содержание ПАУ в ДО также уменьшилось по сравнению с 2021 г. Тем не менее на первом и втором участках в их составе доминировали алкилированные гомологи нафталина, сумма которых в среднем составила 43.7%, что выше данных 2020 г. – 36%. При этом в составе нафталинов доминировал 2-метил нафталин – маркер нефтяного происхождения ПАУ.

Авторы благодарят академика В.Н. Пармона (председатель СО РАН, руководитель Большой Норильской экспедиции), Н.В. Юркевича (директор научно-исследовательского центра “Экология” СО РАН) и сотрудников Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН за возможность сбора материала для исследований в экспедиции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. 318 с.
2. Глязнецова Ю.С., Немировская И.А. Особенности распределения битумоидов в донных осадках Баренцева моря // Океанология. 2020. № 6. С. 945–943.

3. Израэль Ю.А., Цыбань А.В. Антропогенная экология океана. М.: Наука, 2009. 532 с.
4. Качество морских вод по гидрохимическим показателям. Ежегодник 2020 / Под ред. А.Н. Коршенико. Иваново: ПрессСто, 2022. 240 с.
5. Леин А.Ю., Маккавеев П.Н., Саввичев А.Н. и др. Процессы трансформации взвеси в осадок в Карском море в сентябре 2011 г. // Океанология. 2013. Т. 53. № 5. С. 643–679.
6. Малич Н.С., Масайтис В.Л., Сурков В.С. Геологическое строение СССР и закономерности размещения полезных ископаемых. Т. 4. Сибирская платформа. Л.: Недра, 1987. 448 с.
7. Немировская И.А. Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М.: Науч. мир, 2013. 432 с.
8. Немировская И.А., Глязнецова Ю.С. Влияние аварийного разлива дизельного топлива в Норильске на содержание и состав углеводородов в донных осадках // Вод. ресурсы. 2022. Т. 49. № 6. С. 739–752.
9. Немировская И.А., Храпцова А.В. Углеводороды в воде и в донных осадках Норвежско-Баренцево-морского бассейна // Геохимия. 2023. Т. 61. № 2. С. 173–186.
10. Патин С.А. Нефть и экология континентального шельфа М.: ВНИРО, 2017. Т. 1. 327 с.
11. Сазонов А.Д., Комаров Р.С., Передера О.С. Разлив нефтепродуктов в Норильске 29 мая 2020 года: предполагаемые причины и возможные экологические последствия // Экология. Экономика. Информатика. Сер. Системный анализ и моделирование экономических и экологических систем. 2020. Т. 1. № 5. С. 173–177. doi: 10.23885/2500–395X–2020–1–5–173–177
12. Столяров Б.В., Савинов И.М., Витенберг А.Г. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. Учеб. Пособие для вузов. Л.: Химия, 1988. 336 с.
13. Таран О.П., Скрипников А.М., Ионин В.А. и др. Состав и концентрация углеводородов донных отложений в зоне разлива дизельного топлива ТЭЦ-3 АО “НТЭК” (г. Норильск, Арктическая Сибирь) // Сиб. экол. журн. 2021. № 4. С. 423–450.
14. Термердашев З.А., Павленко Л.Ф., Корпакова И.Г. и др. Об ограниченности термина “нефтепродукты” при определении загрязнения донных отложений // Журн. аналит. химии. 2017. № 10 (72). С. 952–958.
15. Трошко К.А., Денисов П.В., Лаврова О.Ю. и др. Наблюдение загрязнений реки Амбарной, возникших в результате аварии на ТЭЦ-3 города Норильска 29 мая 2020 г. // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. 2020. Т. 17. № 3. С. 267–274.
16. Успенский В.А., Радченко О.А., Горская А.И., Шишкова А.П. Методы битуминологических исследований. Л.: Недра, 1975. 123 с.
17. Хаустов А.П., Редина М.М. Геохимические маркеры на основе соотношений концентраций ПАУ в нефти и нефтезагрязненных объектах // Геохимия. 2017. № 1. С. 57–67.
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. 87 p.
19. AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme): Chemicals of Emerging Arctic Concern. Oslo, Norway, 2017. 353 p.
20. Fingas M., Brown C.E. A review of oil spill remote sensing // Sensors. 2017. V. 18 (1). P. 91. doi: org/10.3390/s18010091
21. Hader D.-P., Santas R., Santas P. Is crude oil bioremediation affected by changes in ambient ultraviolet radiation? // Mar. Poll. Bull. 1999. V. 38. № 11. P. 1022–1025.
22. Intergovernmental Oceanographic Commission, 1984. Manual for Monitoring Oil and Dissolved/Dispersed Petroleum Hydrocarbons in Marine Waters and on Beaches. Paris, France, UNESCO, 35 p. doi: https://doi.org/10.25607/OBP-1417
23. Jafarabadi A.R., Dashtbozorg M., Mitra S., Bakhtiari A.R., Dehkordi S.M., Cappello T. Historical sedimentary deposition and ecotoxicological impact of aromatic biomarkers in sediment cores from ten coral reefs of the Persian Gulf, Iran // Sci. Total Environ. 2019. V. 696. P. 1–16. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.133969
24. Lifshits S., Glyaznetsova Y., Erofeevskaya L., Chalaya O., Zueva I. 2021. Effect of oil pollution on the ecological condition of soils and bottom sediments of the arctic region (Yakutia) // Environ. Pollution. 2021. V. 288. P. 117680. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117680
25. Michel J., Hayes M.O. Weathering Patterns of oil Residues Eight Years after the Exxon Valdes Oil Spill // Mar. Poll. Bull. 1999. V. 38. № 10. P. 855–863.
26. Monitoring of hazardous substances in the White Sea and Pechora Sea: harmonisation with OSPAR’s

- Coordinated Environmental Monitoring Programme (CEMP). Tromsø: Akvaplan-niva, 2011. 71 p.
27. *Morales-Caselles C., Yunker M.B., Ross P.S.* Identification of Spilled Oil from the MV Marathassa (Vancouver, Canada, 2015) Using Alkyl PAH Isomer Ratios // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2017. V. 73. P. 118–130. doi.org/10.1007/s00244-017-0390-0
28. *Nemirovskaya I.A., Khramtsova A.V.* Anthropogenic and natural hydrocarbons in water and sediments of the Kara Sea // *Mar. Pollution Bull.* 2022. V. 185. Pt. A. 114229. doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.114229
29. *Nishimura M., Baker E.W.* Possible origin of n-alkanes with remarkable even-to-odd predominance in recent marine sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1986. V. 50. № 2. P. 299–305.
30. *Page D.S., Boehm P.D., Douglas G.S., et al.* Pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment human activity: a case study in Prince William Sound // *Mar. Pol. Bul.* 1999. V. 38. № 4. P. 247–260.
31. *Prince R.C., Bragg M.* Shoreline bioremediation following the Exxon Valdes oil spill in Alaska // *Bioremediation J.* 1997. V. 1. P. 97–104.
32. *Tolosa I., Mora S., Sheikholeslami M.R., et al.* Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments // *Mar. Pollut. Bull.* 2004. V. 48. P. 44–60.
33. *Wakeham S.G.* Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea // *Mar. Chem.* 1996. V. 53. № 2. P. 187–205.
34. *Wang Z., Fingas M.F.* Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques // *Mar. Pollut. Bull.* 2003. V. 47. № 3. P. 423–452.
35. *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 // *Org. Geochem.* 2015. № 89–90. P. 80–116.