

Результаты многолетних исследований состава органического вещества донных осадков Кандалакшского залива Белого моря.

В.И.Пересыпкин

*Институт океанологии им. П.П.Ширшова РАН, 117851, Москва, Нахимовский проспект,
36, тел.1291990, peresypkin@mail.ru*

Введение.

Кандалакшский залив - один из крупнейших заливов Белого моря представляет собой важный объект для изучения биогеохимических процессов взаимодействия суши и моря. Положение Кандалакшского залива за Полярным кругом, связь с бассейном Северного Ледовитого океана определяет довольно суровые климатические условия. Это выражается в продолжительности зимнего сезона (6-8 месяцев) и низких средних температурах окружающей среды. Наличие крупных промышленных объектов в кутовых частях залива (г.Кандалакша, морской порт, нефтебаза) делает его интересным для исследования техногенного влияния на экосистему в целом. Высокая биологическая продуктивность и поступление в воды залива отходов промышленности, способствуют быстрому накоплению в осадках терригенного и антропогенного органического вещества (ОВ) и его трансформации в процессе биodeградации. Повышенное поступление антропогенных органических веществ (нефтепродукты, фенолы и др.) меняет облик экосистемы, нарушает естественные биогеохимические процессы.

Исследуемый в течение 10 лет Кандалакшский залив Белого моря и его кутовые части являются эталонами развития и прогноза возникновения аноксии в полярных экосистемах. Аноксия характеризуется повышенным поступлением органического углерода (C_{org}) (ключевого элемента в возникновении аноксии) на дно с различными источниками природного и антропогенного характера. В связи с этим особую актуальность приобретают измерения, позволяющие оценить количество органического вещества, поступающего на дно водоема. Одними из таких компонентов ОВ являются нефтяные углеводороды, фенольные соединения и лигнин.

Целью настоящей работы было исследование проб донных осадков в акватории Кандалакшского залива Белого моря с целью последующего определения содержания органического углерода, группового и молекулярного состава органического вещества. Анализ данных полученных в результате исследований проводившихся в указанном районе с 1989г позволит получить представление о накоплении и преобразовании органического вещества в донных осадках, изменении биогеохимической и экологической ситуации, возникновении сероводородного заражения и гибели биоты. Особое внимание уделено кутовым частям и небольшим губам залива, которые являются характерными районами накопления органического вещества и возникновения аноксии, а также изменению содержания ОВ в донных осадках, перераспределение которого произошло в результате углубления фарватера Кандалакшского залива. Расположение грунтовых станций показано на картах-схемах 1-3.

В отчете принята следующая аббревиатура:

ГХ – газохроматографический анализ;

ОВ – органическое вещество;

УВ – сумма углеводов, выделенная в процессе экстракции из донных осадков;

Сорг – содержание углерода органического вещества, % от воздушно - сухого осадка;

ПА – п-оксибензальдегид; ПАФ – п-оксиацетофенон; ПК – п-оксибензойная кислота;

ВА – ванилин; АВ – ацетованилон; ВК – ванилиновая кислота;

СА – сиреневый альдегид; АС – ацетосирингон; СК – сиреневая кислота;

ФК – феруловая кислота; КК – кумаровая кислота;

ΣП – сумма определяемых фенолов п-оксибензойного типа; (п-оксибензальдегида, п-оксиацетофенона, п-оксибензойной кислоты);

ΣВ – сумма определяемых фенолов ванилинового типа (ванилина, ацетованилона, ванилиновой кислоты);

ΣС – сумма определяемых фенолов сиригилпропанового типа (сиреневого альдегида, ацетосирингона, сиреневой кислоты);

ΣК – сумма определяемых кислот (феруловой, кумаровой);

ΣПВС (ΣПВСК) – сумма определяемых фенолов всех типов;

ВК/ВА – отношение ванилиновой кислоты к ванилиновому альдегиду;

СК/СА – отношение сиреневой кислоты к сиреневому альдегиду;

СРІ – индекс нечетности (отношение суммы n-алканов с нечетным числом атомов С, к четным);

i-C₁₉/i-C₂₀ – отношение изопреноидов (пристан к фитану);

1,4 ДОБ – 1,4 диоксибензол (гидрохинон); Ф-Л – фенол; 1,3,5 ТХБ – 1,3,5 трихлорбензол;

п-КЛ – п-крезол; 1,2 ДОБ – 1,2 диоксибензол (пирокатехин); о-НФ – о-нитрофенол;

1,3 ДОБ – 1,3 диоксибензол (резорцин); ГХБ – гексахлорбензол;

ВГ – грунтовые станции на полигоне в Вороньей губе;

БМ – грунтовые станции на полигоне в Бабьем море;

КЗ – грунтовые станции на разрезе от Палкиной губы до о.Ряшков;

ЗМ – полигон грунтовых станций на Зеленом мысу в Кислой губе (район ББС МГУ);

МП – полигон грунтовых станций на заброшенных мидиевых плантациях (район губы Кузюкотской);

БГ – грунтовая станция в губе Белая;

Р 1-5 – грунтовые станции в районе о.Ряшков.

Методика выделения и определения содержания и молекулярного состава ОВ.

Отбор проб донных осадков для определения состава ОВ и содержания в них Сорг проводился малым дночерпателем типа "Океан" и малой грунтовой трубкой. Далее проба

высушивалась при температуре 50-60°C и растиралась в агатовой ступке до размерности частиц 3-5 мкм. Проводилось квартование и отбиралась навеска растертого осадка (взвешивание на аналитических весах с точностью 0,01 мг).

Для извлечения органического вещества из донных осадков была разработана новая методика экстракции органических веществ различных классов с использованием ультразвуковой бани "BRANSON-1210" в смеси растворителей обеспечивающих наиболее полное извлечение ОБ. Ранее экстракцию ОБ осуществляли в аппаратах Сокслета – горячая экстракция, что приводило к частичному разложению некоторых соединений, либо встряхиванием тонко измельченного образца с растворителем. Оба метода требуют много времени для извлечения ОБ. Метод ультразвуковой экстракции объединяет эти два метода и позволяет извлекать нужные соединения практически без потерь за довольно непродолжительное время при комнатной температуре. Ультразвуковая баня также используется для удаления воздуха (процесс дегазации) из реакционной среды перед нитробензольным окислением, а также для более полного извлечения из пробы свободных фенолов. Все использовавшиеся растворители перед анализами проходят двукратную перегонку и очистку от органических примесей, реактивы имеют марку "с.в.ч."

Определение Сорг в пробах донных осадков проводили на экспресс анализаторах "АН-7529, АН-7560" методом сухого сжигания в токе кислорода. Диапазон измеряемых массовых долей углерода составляет от 0,01 до 4%, сходимост показаний анализаторов 0,005% углерода [6, 11].

Нитробензольное окисление образцов донных осадков для выделения продуктов деструкции лигнина.

Нитробензольное окисление образцов проводили в автоклавах из нержавеющей стали. К навеске 0.1-2 г высушенного (при 50–60°C) до воздушно-сухого состояния и предварительно растертого осадка, в зависимости от содержания Сорг добавляли 1 мл нитробензола и 10 мл 8%-ного водного раствора NaOH и помещали реакторы на 10 минут в ультразвуковую баню для удаления воздуха из реакционной смеси. Автоклавы нагревали в термостате в течение 2,5 часа при температуре 180°C ±1°C [9]. Реакционную смесь охлаждали, переносили в стеклянные пробирки и центрифугировали (2500 об/мин., 20 мин.) для отделения взвешенных частиц от раствора. Аликвоту реакционной смеси экстрагировали дважды метиленхлоридом для удаления нитробензола и продуктов его восстановления и затем подкисляли до pH-2 6N HCl (иногда с добавлением HF, чтобы избежать выпадения свободной двуокиси кремния в пробах с большим содержанием кремнезема). Подкисленный слой экстрагировали метиленхлоридом (3 раза по 15 мин.). Объединенные экстракты упаривали на ротаторном испарителе под вакуумом при 35°C досуха и хранили в эксикаторе над CaCl₂ до газохроматографического анализа.

Газо-хроматографический анализ.

Продукты нитробензольного окисления лигнина, свободные фенолы и групповой состав углеводов определяли на газовом хроматографе "Yanako G180-T.F.R." – Япония, оснащенного пламенно-ионизационным детектором. Анализ фенольных соединений проводили в режиме программирования температуры термостата (8 мин. при 80°C, далее 4°C/мин. до 280°C), для определения н-алканов (100°C, далее 4°C/мин. до 320°C). Температура детектора и испарителя – 300°C, расход газа-носителя гелия 1,5-2,0 мл/мин. при деление потока газа 1:50, объем вводимой пробы 1-2 мкл. В процессе разработки методик были опробованы различные типы капиллярных кварцевых и стеклянных колонок с нанесенными жидкими фазами (OV-101, SE-30, Dexil-300H, OV-225 и т.д.). Для всех типов анализа оптимальной была выбрана кварцевая капиллярная колонка 50м*0,22мм с силиконовой фазой SE-30 [9]. Расчет и идентификацию компонентов ОВ проводили на интеграторе "CHROMOTOPAK C-R3A" фирмы Shumadzu (Япония).

Для количественного и качественного газо-хроматографического (ГХ) определения молекулярного состава н-алканов применялся метод внутренней калибровки. В качестве внутреннего стандарта использовался – сквалан.

Для ГХ-анализа продуктов нитробензольного окисления лигнина – ароматические альдегиды, кетоны, кислоты переводят в триметилсилиловые эфиры [27], так как прямыми хроматографическими методами (за исключением жидкостной хроматографии их разделить не удастся [19]. Нами был исследован ряд силилирующих смесей как отечественного, так и зарубежного производства и найдены оптимальные условия для проведения данной реакции. Зарубежные авторы используют смесь триметилхлорсилана и гексаметилдисилозана в пиридине и для проведения данной реакции требуется нагревание до ~80°C в течении 2^х часов [27]. Нами был разработан метод перевода фенолов в триметилсилиловые эфиры с использованием триметилсилилдиэтиламина в пиридине при комнатной температуре [9]. Сухой экстракт растворяли в пиридине, добавляли триметилсилилдиэтиламин в отношении 1:1 и перемешивали (20мин). Время, необходимое для силилирования, определяли ГХ. Идентификацию пиков проводили по методу абсолютной калибровки стандартной смеси фенолов. Воспроизводимость результатов ± 5%. Предел обнаружения фенолов данным методом составляет 0,001 – 0,01 мкг определяемого вещества.

Расчет концентраций фенолов проводился по следующей схеме:

$$X \text{ общая концентрация (мкг/г)} = X_1 * R$$

$$R \text{ (коэффициент пересчета)} = V_p / V_A * A \text{ (для каждой пробы } R_1 = R):$$

V_p – объем реакционной смеси, мл;

V_A – аликвота реакционной смеси, мл;

A – навеска образца, г (сухого образца или Сорг);

X_1 – концентрация фенолов (продуктов нитробензольного окисления лигнина) в экстракте (мкг), по данным ГХ.

$$X' (\% \text{ от Сорг}) = X * C_K * \text{Сорг}/10:$$

C_K – содержание углерода в каждом конкретном соединении (фенольные альдегиды, кетоны, кислоты).

Концентрация лигнина в донных осадках рассчитывается, исходя из содержания трех основных групп фенольных соединений, составляющих основу молекулы лигнина, и является относительной. Содержание ванилиновых структур в различных растениях колеблется от 5 до 24% от лигнина, по-этому присутствует некая условность при количественной оценке лигнина по концентрациям фенолов.

Разработка методики изучения лигнина в донных отложениях показала целесообразность извлечения и последующего совместного ГХ-определения и других ароматических соединений, таких как 1,4-диоксибензол, фенол, 1,3,5-трихлорбензол, о- и п-крезолы, 1,2-диоксибензол, о-нитрофенол, 1,3-диоксибензол, гексахлорбензол и другие. Эти соединения практически не присутствуют в природных объектах, а поступают в водоемы в результате техногенной деятельности. Они являются высокотоксичными и накапливаются во всех представителях морской биоты. Следует особо подчеркнуть, что они устойчивы к биodeградации микроорганизмами, аэробному и анаэробному окислению. При постоянном поступлении этих веществ в воды и донные осадки может возникнуть неблагоприятная экологическая обстановка вблизи выбросов этих токсикантов.

При разработке методики определения лигнина нами предложен ряд новых параметров, (отношения фенольных кислот к альдегидам - ВК/ВА, СК/СА), которые определяют вклад свежей растительной ткани и ее поступление в морские осадки, а также показатель, оценивающий поступление техногенного и природного лигнина (отношение суммы сиреневых структур к ванилиновым - $\Sigma C/\Sigma B$). Таким образом, разработанный метод определения лигнина в донных отложениях помогает получить новую геохимическую информацию и может быть использован в биогеохимических исследованиях океана. Анализ концентрации фенольных соединений и лигнина, наряду с другими параметрами (Сорг, состав липидов и т.д.) дает возможность оценить дальность проникновения терригенного ОВ в моря и океаны, так как содержание природного лигнина в морских объектах, в отличие от других органических веществ (белки, липиды, углеводы), довольно точно отражает вклад континентального ОВ.

Результаты и их обсуждение.

1. Литологические исследования донных осадков Кандалакшского залива.

Состав донных отложений исследованной части Кандалакшского залива весьма разнообразен и зависит от множества факторов, таких как, сложная конфигурация берегов, резко меняющийся рельеф дна и мощное действие приливно-отливных течений, которые

являются доминирующим гидродинамическим фактором осадконакопления. Преобладающим литологическим типом осадков акватории являются тонкодисперсные илы с различной примесью песчаного и алевритового материала, скапливающиеся в основном в пониженных участках дна и в свободных от островов пространствах. У берегов и на выступающих формах рельефа дна осадки обогащены песчаным и галечным материалом. Присутствие этого материала в пелитово-алевритовых илах характерно для седиментации в этом регионе и является результатом его разноса льдом, образующим береговой припай, накапливающий грубозернистый материал. Также со льдом в основном в акваторию поступает детрит органического происхождения - остатки водорослей, почвенная органика суши и животные литорали. Ледовый разнос в данном случае способствует неравномерности в распространении органического вещества в донных осадках залива [15].

Литологическое описание осадков исследованных районов Кандалакшского залива.

(описание дано для грунтовых станций отобранных в 1989-96гг. д.г.-м.н.

Ф.А.Щербаковым).

- Ст. 62, 61, 40, 28, 18, 19, - ил глинистый, песчано-алевритовый (50-80% пелита);
- Ст. 61 - ил глинистый, песчано-алевритовый (50-80% пелита), с примесью гальки;
- Ст. 59, 60, 41, 23, 44, 45, 46 - ил глинистый (> 80% пелита);
- Ст. 63, 64, 65 - ил глинистый, песчано-алевритовый (50-80% пелита);
- Ст. 47-49 - песчано-алевритовые грунты;
- Ст. 50, 52, 56, 26 - песчано-алевритовые грунты с небольшим количеством гальки (более 10%);
- ВГ1, ВГ2 - ил пелитовый черный с запахом H_2S ;
- ВГ3 - песчано-алевритовые грунты с небольшим количеством гальки (более 10%);
- ВГ4 - песчано-алевритовые грунты;
- БМ1, БМ2, БМ3 - ил глинистый, песчано-алевритовый (50-80% пелита);
- Р1 - Р5 - илистые грунты с небольшим количеством гальки (менее 10%);
- МП6, МП7 - пелитово-алевритовый ил, с примесью ракушечного материала и с запахом H_2S ;
- МП1-МП8 - алевритово-пелитовые илы с примесью песчаного материала и с галькой (менее 10%);
- БГ - алевритово-пелитовый ил с примесью песчаного материала;
- ЗМ1-ЗМ3 - алевритово-пелитовые илы с примесью песчаного материала;
- КЗ.1 - ил пелитовый черный с запахом H_2S ;
- КЗ.2 - КЗ.6 - алевритово-пелитовые илы с примесью песчаного материала и с галькой (менее 10%).

**Осадки, отобранные на грунтовых станциях в 1999г.
(описание дано сотрудником ИО РАН А.Н.Плишкиным).**

Ст. 1.

Лагунообразная лужица на осушке кутовой части Вороньей губы.

Слой 0-2 см. Пелитовый ил обильно насыщенный черными частичками гумуса. Большое количество прозрачных детритовых пластинок и нитей размером до 1мм. Предположительно остатки хитиновых оболочек личинок различных организмов и нитчатых водорослей.

Слой 2-5см. Практически тот же самый осадок. С той лишь разницей, что резко уменьшается количество детритовых пластинок в субстрате.

Ст. 2.

Кутовая часть узкой Вороньей губы.

Слой 0-15см. Пелитовый ил с высоким содержанием пластинок минеральных слюд алевритовой крупности. Обнаружены единичные обрывки трубочек полихет черного и золотисто-черного цвета.

Ст. 3.

Стрежневая часть правой протоки перед выходом из Вороньей губы.

Слой 0-10см. Алевритовый ил, насыщенный растительным детритом с частичками размером до миллиметра. Встречаются обломки породы крупностью до 5мм. Наблюдаются прозрачные фрагменты хитиновых панцирей, нитевидные водоросли красного и зеленого цвета. Отдельные из них экземпляры полупрозрачные, без окраски. На частичках детрита и поверхностях зерен можно встретить красноватые отложения гематита.

Ст. 4. 67° 07'с.ш., 32° 27'в.д. Глубина 22,5м.

Тальвег лопастевидной ложбины кутовой части Кандалакшского залива, перед дугообразным поднятием, образующим серию островов: Олений, Овечий, Еловый, Большой Березовый.

Слой 0-10см. Пелитовый ил из комочкообразных агрегатов однородного состава.

Слой 10-20см. Пелитовый ил из комочкообразных агрегатов однородного состава обильно насыщенный пластинками биотита и мусковита алевритовой крупности.

Ст. 5. 67° 06'с.ш., 32° 17'в.д. Глубина 8м.

Кутовая часть ложбины, вытянутой между островом Олений и юго-западным берегом Кандалакшского залива, которая отделена на северо-западе от губы Канда поднятием, образующим остров Телячий.

Слой 0-10см. Песчаный ил. Песок полимиктовый с видимым преобладанием темноцветных минералов, плохо сортированный, в большей степени крупнозернистый. Зерна окатанные, неправильной формы. Встречаются обломки породы размером до 5мм. Алевритово-пелитовая фракция представлена главным образом пластинками минеральных слюд, преимущественно биотита.

Ст. 6. 67° 05'с.ш., 32° 20'в.д. Глубина 13м.

Террасовидная поверхность, с юго-запада отделяющая берег залива от упомянутой выше ложбины.

Слой 0-5см. Песчано-алевритовый ил. Алевритопелитовая фракция представлена в основном смесью пластинок мусковита с прозрачными листочками гидроокисных минералов. В качестве примеси встречается крупный песок и мелкий гравий.

Ст. 7. 67° 04'с.ш., 32° 22'в.д. Глубина 7м.

Подножье прибрежного склона этой же ложбины возле острова Олений.

Слой 0-5см. Пелитовый ил из комочкообразных агрегатов. В обилии встречаются зерна песчаной и даже гравийной крупности, практически без следов окатывания.

Ст. 8. 67° 10'с.ш., 32° 21'в.д. Глубина 7м.

Правый отвершек лопастевидной впадины между Кандалакшским берегом и островами Лупчи.

Слой 0-10см. Пелитовый ил из рыхлых агрегатов. В изобилии наблюдаются пластинки минеральных слюд алевритовых размеров. Достаточно много разбухших от воды древесных частичек песчаной крупности.

Слой 10-20см. Почти тот же состав, как и выше. Изредка встречаются полураспавшиеся обломки двухстворчатых раковин. В свежем образце присутствовал сероводородный запах.

Ст. 9. 67° 09'с.ш., 32° 23'в.д. Глубина 20м.

Тот же самый район, но глубже по тальвегу правого отвершка впадины между островами Лупчи и берегом.

Слой 0-10см. Пелитовый ил из рыхлых комковатых агрегатов. В качестве примесей встречается растительный и зоогенный детрит.

Слой 10-20см. Тот же состав.

Ст. 10. 67° 08'с.ш., 32° 18'в.д. Глубина 13,5м.

Кутовая часть левого отвершка лопастевидной впадины между Кандалакшским берегом и цепочкой островов Телячий-Олений.

Слой 0-10см. Дисперсный субстрат по составу и структуре частичек практически идентичный осадку в 9-ой точке. Найдены гравийные обломки размером до 1-го см.

Слой 10-20см. То же самое, что и выше. Встречаются редкие зерна песчано-гравийной крупности.

Ст. 11. 67° 08'с.ш., 32° 20'в.д. Глубина 18м.

Приостровной край самой широкой части лопастевидной впадины на оси тальвега ее левого отвершка.

Слой 0-10см. Осадок по составу и структуре дисперсных частичек похож на отложения точек 9 и 10.

Слой 10-20см. Осадок похожий на предыдущий, но только без древесного детрита.

Слой 20-30см. То же самое, что выше.

Ст.12. 67° 08'с.ш., 32° 24'в.д. Глубина 25м.

Прибрежный край сужающейся части лопастевидной впадины на оси тальвега ее правого отвершка.

Слой 0-10см. Пелитовый ил, состоящий из комковатых агрегатов. Наблюдается достаточно высокое содержание пластинок биотита алевроитовой крупности. Много растительного детрита. Отдельные кусочки водо-насыщенной древесины.

Слой 10-20см. Пелитовый ил, состоящий из плотных по внешнему виду, комковатых агрегатов, которые выглядят несколько крупнее вышележащих. Встречаются зерна кварца с мутными гранями песчано-алевритовой крупности. В обилии содержится растительный и зоогенный детрит.

Ст. 14.

Кисло-сладкое озеро в полутора километрах к юго-востоку от ББС МГУ. Представляет собой каплевидную лагуну размером приблизительно 50 x 150 метров, образовавшуюся из протоки между низким песчаным островом и нижней береговой террасой. Причиной этому послужило тектоническое поднятие берега, в результате которого северо-западная часть протоки была перегорожена песчаной перереймой, а в северо-восточной образовалась перемычка из валунника, отмытого от рыхлых осадков приливными течениями. В прилив через эту перемычку в лагуну поступает морская вода. Островной берег лагуны довольно крутой, высотой порядка 2-ух метров. Сложен из крупнозернистого аркозового песка. Притеррасовый берег, наоборот, очень пологий. Приурезовая часть его заболочена. От уступа террасы ее отделяет узкая полоса мокрой луговины. Примерно в пятидесяти метрах от валунной перемычки со стороны притеррасового берега в озеро впадает ручей. Морская вода, поступающая во время прилива через перемычку, как более тяжелая по плотности, отжимает пресную к пологому берегу и дальше вдоль него в противоположную от перемычки часть лагуны. Причем фронтальная зона перемешивания, по нашим наблюдениям, не успевает до отлива достигнуть дальнего от протоки края лагуны.

Ст.14.0.

Дно лагуны возле северного берега. Приблизительно на линии делящей озеро поперек на две части.

Песок аркозовый, крупнозернистый, не сортированный. Зерна хорошо окатаны. Пелитовая фракция представлена пластинками минеральных слюд, свернувшимися хлопьями зеленоватого цвета и агрегатами с ажурной структурой, в которых мелкие комковато-хлопьевидные частички связаны между собой тончайшими, прозрачными пластинками продолговатой формы.

Ст. 14.1.

Устье ручья впадающего в лагуну.

Пелитовый ил, состоящий из рыхлых комковатых агрегатов, которые при разбавлении дистиллированной водой распадаются на полупрозрачные комочки, размеры которых соотносятся как 1/2. Среди комковатых агрегатов встречаются прозрачные нитевидные формы. Очевидно, это полуразложившиеся фрагменты фитопланктона с остатками хлорофилла. В осадочном субстрате много растительного детрита. Изредка встречаются крошечные ракушки гастропод.

Ст. 14.2. Дно лагуны, подтапливаемое при высокой воде.

Пелитовый ил, состоящий из комковатых агрегатов, перемешанных с растительным и зоогенным детритом.

Ст. 15. 66° 33'с.ш., 33° 09'в.д.

Осушка в месте выхода на нее ручья из маленького лагунного озера.

Поверхность представляет собой бактериально-водорослевый мат, сформировавшийся на свалке водорослей, заносимых сюда приливно-волновыми течениями. Отложения состоят из алевритовой смеси минеральных, преимущественно кварцевых зерен с растительным и зоогенным детритом. Редко встречаются окатанные зерна крупного песка. В основном тоже кварцевого состава. Крупный детрит представлен фрагментами яйцекладок, домиков червей, ракушки и водорослевых слоевищ.

Ст. 16. 66° 28'с.ш., 33° 28'в.д. Глубина 15м.

Заброшенная мидиевая плантация. Расположена в протоке между островами.

Слой 0-10см. Пелитовый ил из комковатых агрегатов. В примеси встречаются кварцевые зерна этих же размеров с прозрачными гранями.

Ст. 17а. 66° 29'с.ш., 33° 26'в.д. Глубина 15м.

Проба взята между понтонами.

Слой 0-10см. Пелитовый ил из комковатых агрегатов. Изредка встречаются зерна кварцевого алеврита и ракушечный детрит песчаной крупности.

Точка 17в. Глубина 15м.

Проба взята за понтонами в сторону кутовой части губы.

Слой 0-10см. Пелитовый ил из комковатых агрегатов. В изобилии встречаются пластинки биотита алевритовой крупности. Редко- зерна кварцевого алеврита, обломки глинистых домиков червей, полуразложившиеся фрагменты водорослей и ракушечный детрит.

Губа Бабье Море.

Представляет собой почти прямоугольный в плане залив, сообщаемый через узкие протоки в юго-западном углу с Ругозерской губой и в северо-восточном с Кандалакшским заливом. На дне имеется Z-образное углубление, делящее его поверхность на три части: северную, ограничиваемую линией островов Кучеровский и Голый; центральную, занимающую промежуток акватории от них до следующей линии из мелких островков и южную, расположенную за ними. Пробы отбирались из приглубых мест северной части.

Ст. 18а. 66° 37,4'с.ш., 33° 10,7'в.д. Глубина 37м.

Слой 0-10см. Пелитовый ил, состоящий из комковатых рыхлых агрегатов. В изобилии содержатся пластинки слоистых минералов алевроитовой крупности. Встречаются прозрачные нитевидные формы.

Ст. 18б. 66° 37,1'с.ш., 33° 11'в.д. Глубина 30м.

Слой 0-10см. Пелитовый ил из комковатых агрегатов и пластинок минеральных слюд. Встречаются древесные кусочки и обесцвеченные фрагменты водорослевых слоевищ.

Слой 10-20см. Тот же самый осадок.

Ст. 18в. 66° 36,7'с.ш., 33° 11,1'в.д. Глубина 15м.

Слой 0-10см. Пелитовый ил из комковатых агрегатов. Следует отметить по сравнению с предыдущими образцами значительно меньшую концентрацию пластинок минеральных слюд. Встречаются не окатанные обломки кристаллических пород гравийной размерности.

Ст. 18г. 66° 37,0'с.ш., 33° 10,7'в.д. Глубина 25м.

Слой 0-10см. Пелитовый ил из комковатых агрегатов.

Слой 10-20см. Тот же самый осадок.

Ст. 19. 66° 37,4'с.ш., 33° 10'в.д. Глубина 30м.

Слой 0-10см. Пелитовый ил из комковатых агрегатов.

Слой 10-20см. Осадок с теми же свойствами, что и в вышележащем слое.

Ст. 22. губа Лувеньга. Литораль.

Слой 0-3см. Песчаный ил из плохо сортированных зерен преимущественно кварцевого состава. Поверхность граней тусклая. Ребра окатанные. Встречаются агрегаты из песчинок и пелитовых комочков. Детрит в основном состоит скелетных кусочков водорослей и из фрагментов панцирей бокоплавов. Отдельные из них встречаются в агрегатах с пелитовыми комочками.

Ст. 22. губа Лувеньга

Слой 0-5см. Алевроитовый пелит из смеси комковатых агрегатов и кварцевых, преимущественно, зерен с окатанными ребрами и тусклой поверхностью граней. Есть немного зерен песчаной крупности со сколами на гранях.

Слой 5-10см. Пелитовый ил из комковатых агрегатов. Встречаются кварцевые зерна с окатанной поверхностью, мелкие ракушки гастропод и фрагменты органогенных форм золотисто-бурого цвета.

2. Содержание и молекулярный состав алкано-нафтенных углеводородов.

Нефтяные углеводороды составляют основную массу органических загрязнений, поступающих в настоящее время в акваторию Кандалакшского залива. Пока невозможно оценить реальную опасность включения техногенных углеводородов в биохимический цикл в морях и океанах, так как истинная концентрация их в различных формах ОВ в морях не известна. Количество техногенных УВ приблизительно равно сумме углеводородов, которые

продуцируются в фотосинтезе. При равномерном распределении антропогенных углеводов в морской среде в количестве равном синтезированному живыми организмами, не повлекло бы серьезных изменений в экосистеме. Однако из-за их локального поступления в конкретных районах естественные биогеохимические процессы нарушаются. Нефтяные углеводороды, особенно растворимые в воде, при больших концентрациях губительны для морских организмов. По типу воздействия на живые организмы загрязняющие вещества можно разделить на две основные группы: вещества имеющие аналоги в природе и те, которые их не имеют. Первые при определенных концентрациях в основном изменяют экологические условия водоемов и среду биоценозов. Вторые даже при низких концентрациях обедняют биоценозы, которые не адаптированы к этим загрязняющим веществам. При действии на организмы веществ не встречающихся в природе наблюдается вторичное повышение сапробности за счет отмирания и разложения организмов, видовое разнообразие сообщества резко обедняется. Повышенное содержание нефтепродуктов в воде и донных отложениях существенно меняет облик экосистемы, так как происходит их накопление в теле животных и морских организмов, а следовательно меняются условия существования различных типов живых организмов. Повышенные концентрации нефтепродуктов обедняют биоценоз и перестраивают его из-за выпадения отдельных видов. Влияние нефтезагрязнения может сказываться также в будущем через несколько поколений. Нефтяные углеводороды совершают сложный путь в водоемы от поверхности ко дну и обратно и действуют на все организмы от поверхностной пленки до дна. Это говорит о действии в море нового экологического фактора, при последующем усилении которого возможны самые непредсказуемые последствия в биологической структуре сообщества обширных районов морей [10]. Наиболее отчетливые представления о генезисе ОБ донных осадков Кандалакшского залива дает анализ распределения n -алканов.

Результаты анализов по распределению n -алканов в поверхностных слоях донных осадков представлены в таблицах 1-5 и на рисунках 1-11.

Учитывая сложность и особенности экологической и геолого-химической обстановки в районе Кадалакшского залива целесообразно рассматривать изменчивость в распределении и молекулярном составе углеводов по отдельно выбранным районам.

Район нефтебазы.

Наблюдаемый на рис. 1 максимум в области C_{27} - C_{29} свидетельствует о преимущественном терригенно - техногенном генезисе ОБ в осадках данного разреза. Это подтверждается тем, что содержание длинноцепочечной фракции C_{23} - C_{35} в составе алканов достигает 84.7% (табл. 1). Роль гидробионтов в составе ОБ донных осадков незначительна, так как по всей видимости влияние загрязнения с нефтебазы оказывает пагубное влияние на биоту. По сравнению с 1992г. концентрации УВ в донных осадках данного района практически не изменились, как не изменились и параметры определяющие генезис ОБ [10]. Видимо восстановительная среда в осадках способствует сохранению ОБ и УВ в целом, либо идет постоянная поставка

нефтепродуктов в акваторию. Незначительные колебания всех параметров, влияющих на изменение экологической обстановки залива можно отнести к способности экосистемы к восстановлению сложившегося равновесия, даже в условиях антропогенного загрязнения.

Литораль района острова Ряшков.

Пробы донных отложений, отобранные В.В.Бианки на литорали Карельского берега и в районе о.Ряшков в разное время года (весна, лето) несомненно отличаются по содержанию и молекулярному составу н-алканов. Во-первых, необходимо отметить присутствие во всех пробах нефтяных алканов $C_{10}-C_{14}$ не синтезируемых биотой ($7 \div 23\%$), а являющихся продуктами декарбоксилирования жирных кислот. Во вторых, наблюдается увеличение общей доли липидов гидробионтов и бактериальных алканов $C_{18}-C_{24}$ в составе ОВ почти во всех литоральных пробах, отобранных в весеннее время, над терригенными $C_{23}-C_{35}$, хотя доля континентального ОВ (возможно техногенных УВ) довольно значительна. Это находит отражение в изменчивости величин отношений $\sum C_{10}-C_{22} / \sum C_{23}-C_{35}$ в пределах $0.3 \div 2.3$ (чем меньше отношение, тем больше поставка терригенного ОВ) и $CPI - 0.3 \div 1.2$. Высокие значения отношения изопреноидов $i-C_{19}/i-C_{20}$ (пристан/фитан), позволяют также сделать вывод о том, что преобладание пристана над фитаном в ОВ и УВ донных осадков литорали свидетельствует о морском источнике ОВ, так как пристан в больших количествах присутствует в зоопланктоне, рыбах и морских животных (табл. 2, рис. 2, 3, 4). Судя по зависимостям в распределении н-алканов на литорали (рис. 2, 3), влияние антропогенного загрязнения УВ отмечено в весенний период. На литорали губы Капша отмечены аналогичные изменения в составе ОВ донных осадков, с небольшим увеличением высокомолекулярных соединений в составе УВ.

Воронья губа.

Основными отличиями в составе ОВ донных осадков литоральных проб и проб отобранных дночерпателем с глубины, является большой разброс в содержании и составе УВ. Судя по распределению н-алканов в донных осадках Вороньей губы преобладающим типом являются высокомолекулярные УВ - биомаркеры высших растений и УВ нефтяного ряда (рис. 5). Концентрации УВ и алканов в осадках губы, как в абсолютных концентрациях, так и в составе ОВ превышают значения характерные для остальных районов Кандалакшского залива (табл. 1, рис. 6). Роль гидробионтов незначительна и в основном их участие в формировании ОВ донных осадков заключается в переработке части углеводородов до более простых органических и неорганических соединений типа CH_4 и H_2S при действии процессов метаногенеза и сульфатредукции. Большое количество загрязнителей накапливающихся в кутовой части губы приводит к гибели морских организмов, их захоронению в донных осадках и вследствие этого может привести в дальнейшем к возникновению аноксии.

Район порта Кандалакша и пос. Лувеньга.

Основным фактором, определяющим поступление и распределение в осадках углеводородов и их составной части - н-алканов, является сброс техногенных загрязнителей из города и морского порта. Как видно из рис. 7, 8, 9 в распределении н-алканов преобладает высокомолекулярная фракция УВ, источник которой имеет двойное происхождение. Учитывая естественное поступление чисто природных растительных источников (по соотношению концентраций н-алканов в составе ОВ), можно с уверенностью сказать о дополнительном поступлении антропогенных УВ со сточными водами в акваторию залива. Это хорошо прослеживается по изменению отношений нечетных и четных алканов (табл. 3, 4). Их примерно равное соотношение указывает на присутствие в осадках залива нефтяных УВ. Таким источником может быть только промышленный объект, так как природных источников в исследованном районе не существует. Несмотря на повышенное загрязнение осадков антропогенными нефтепродуктами, доля низкомолекулярных компонентов морского генезиса (липиды гидробионтов) остается значительной. Видимо, биота залива еще не потеряла способность к восстановлению экологического равновесия, хотя и находится в подавленном состоянии.

Губа Бабье море и заброшенные мидиевые плантации.

Распределение и молекулярный состав УВ в осадках губы почти ни чем не отличается от распределения УВ в осадках портовой части залива и Вороньей губы (рис.10, 11, табл. 5). Это указывает общность условий поступления и захоронения основной части природных и антропогенных составляющих ОВ и их трансформацию в процессах диагенеза. Черты генетического сходства ОВ донных осадков во всех исследованных районах залива прослеживаются по наличию пиков в области длинноцепочечных н-алканов $C_{23}-C_{35}$, биомаркеров высших растений и остатков тяжелых фракций нефтепродуктов. Полигон на заброшенных мидиевых плантациях можно считать фоновым, по отношению к другим частям залива, т.к. здесь отмечены минимальные концентрации углеводородов, хотя распределение и молекулярный состав алканов имеет несомненное сходство с распределением на других станциях залива (табл. 5, рис. 11). Различие в составе ОВ донных осадков отмечается в величинах отношений различных параметров, определяющих генезис ОВ. Основным типом ОВ донных осадков данного района является терригенное вещество, сложенное остатками ОВ древесной растительности. Техногенные липиды присутствуют в незначительных количествах. В осадках протекают активные окислительные и микробиальные процессы, способствующие переработке значительной части ОВ, накопление которого в больших количествах может привести к застойным явлениям и изменению экологии данного района.

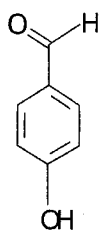
В комплексе полученные результаты и данные геохимических исследований показывают, что в рассматриваемой части Кандалакшского залива ОВ донных осадков имеет смешанный

генезис и образовано преимущественно остатками континентальной растительности и техногенными УВ, но при явном участии морской биоты. Полученные представления не противоречат сделанным ранее заключениям о генезисе ОВ донных осадков Кандалакшского залива Белого моря [10].

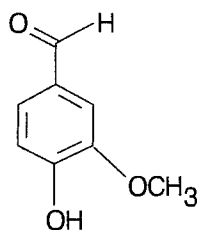
3. Лигнин в донных осадках.

В настоящее время одним из наименее изученных компонентов ОВ (органического вещества) в морях и океанах является лигнин. В тоже время лигнин является важнейшим индикатором терригенного ОВ и составляет значительную часть взвешенного и осажденного ОВ в зонах смешения речных и морских вод. В Мировом океане лигнин присутствует в том или ином количестве во всех типах донных отложений. Вместе с тем лигнин может являться индикатором загрязнения акваторий сточными водами промышленных комплексов - целлюлозно - бумажных комбинатов и данные по его содержанию в природных объектах позволяют оценить вклад природной и антропогенной составляющих наземного ОВ. Изучение лигнина в донных осадках может дать информацию о составе ОВ древних отложений, так как он является одним из весьма устойчивым к диагенетической трансформации. Среди природных фенольных соединений, участвовавших в образовании ископаемого ОВ, в том числе гуминовых кислот и керогена, наибольшая роль (начиная с девона - карбона) принадлежит лигнину [7]. Таким образом, изучение лигнина и слагающих его фенолов может дать важную информацию о составе, генезисе, трансформации и круговороте ОВ в целом, а также о генезисе нефти и керогена. Лигнин является природным полимером нерегулярного строения. Макромолекула лигнина сложена из мономеров фенилпропанового типа, соединенных эфирными и углерод-углеродными связями.

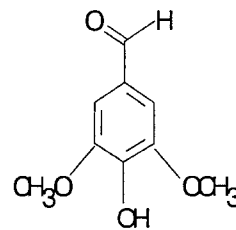
Альдегиды



п-оксибензальдегид

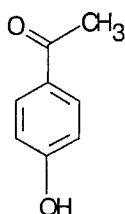


ванилин

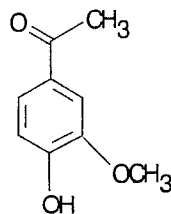


сиреневый альдегид

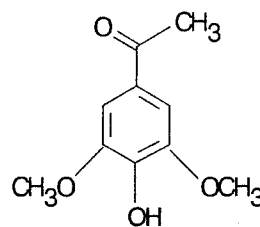
Кетоны



п-оксиацетофенон

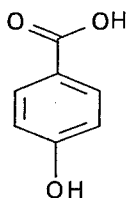


ацетованилон

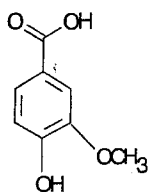


ацетосирингон

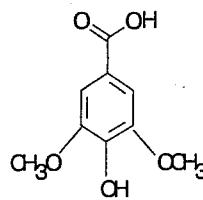
Кислоты



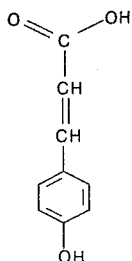
п-оксибензойная



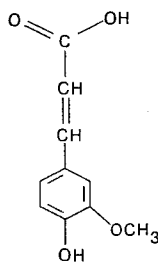
ванилиновая



сиреневая



п-кумаровая



феруловая

Структуры фенольных соединений, составляющих основу макромолекулы лигнина.

Макромолекула лигнина состоит в основном из мономеров п-оксибензойного, гваяцилпропанового и сиренгилпропанового типов, а также двух кислот (феруловой и п-кумаровой).

Лигнин (аморфное желто-коричневое вещество) является составной частью одревесневших растительных тканей, заполняющий вместе с гемицеллюлозами пустоты между фибриллами целлюлозы. Изучение химии лигнина имеет давнюю историю, однако, наибольшее развитие оно получило при исследовании зрелой древесины и выделенных из нее компонентов. Ароматические дериваты лигнина обнаружены во всех наземных растениях. На основе большого экспериментального материала, накопленного за последние годы и свидетельствующего о неоднородности природного лигнина, сложилось представление о лигнине не как об индивидуальном соединении, а как о групповом веществе, объединяющем природные полимеры близко родственной структуры с общим типом строения. Более того, некоторые исследователи пришли к выводу о неоднородности лигнина, например, по молекулярному весу даже в пределах одной клеточной стенки [21, 31].

По данным элементного анализа лигнин подобно углеводам на ~ 95,5% состоит из углерода, водорода и кислорода (С – 60,5-69,8%; Н – 5,9-6,8%; О – 24,4-33,6% и OCH_3 – около 16%). От углеводов (сахара и полисахариды), он отличается значительно большим содержанием углерода и в 1,5-2 раза меньшим содержанием кислорода (элементный состав углеводов в среднем – С – 40,0-44,4%, Н – 6,2-6,7%, О – 49,4-53,3%) [17, 5].

Лигнин в основной, подавляющей своей части, синтезируется высшими наземными растениями. Растения суши ежегодно дают первичную продукцию, приблизительно равную $60 \cdot 10^{15}$ гС/год., причем не древесные растительные ткани (листва и травы) составляют лишь около 20% наземной биомассы, но именно они обеспечивают до 80% автотрофного потока углерода на суше, так как наименее устойчивы к разложению [23]. Содержание лигнина в различных растениях составляет, как правило, 20-30% (например, в древесине ели – в среднем 25%, в древесине бука – примерно 22% [16]. Он присутствует также в травах, кустарниках, спорах мхов, в пыльце растений – среднее содержание около 15-20% [1, 7]. Лигниновые структуры обнаружены в различных типах бурых водорослей, но отсутствуют в планктоне, бентосе. Лигнин достаточно устойчив к биологическому воздействию. После отмирания растений лигнин в природных условиях подвергается воздействию биологических и физико-химических факторов, под влиянием которых в лигнине происходят процессы деполимеризации и вторичной конденсации. Не менее важным процессом в природном разрушении лигнина является деметоксилирование, при котором образуются ортооксихиноидные группировки, характерные для соединений пирокатехинового ряда. В течении геологического времени происходит постепенное преобразование лигнина, приводящее в конечном итоге к накоплению конденсированных ароматических структур. Это выражается в преобладании п-оксибензойных структур, над ванилиновыми и сиреневыми, или наоборот. Присутствие ароматических кислот (ПК, ВК, СК) в продуктах окисления ОВ осадков свидетельствует о разрушении лигнина микроорганизмами. Биodeградация лигнина протекает наиболее активно в аэробных условиях, тогда как в анаэробной среде она затухает в первых сантиметрах донного осадка. Причем, наиболее быстро разрушаются сиреневые структуры, затем – ванилиновые и наиболее медленно – п-оксибензойные [25, 28]. При анализе лигнина донных отложений в результате реакции окисления образуется смесь идентифицируемых фенольных соединений, структуры которых отражают вклад тех или иных растительных источников. Так ванилиновые структуры ($\Sigma В$) преобладают в лигнине голосеменных растений (в основном хвойных), $\Sigma В$ и $\Sigma С$ (сиреневые) – в лигнине покрытосеменных двудольных растений лиственных пород, $\Sigma ПВС$ с преобладанием $\Sigma П$ (п-оксибензойные структуры) – в лигнине однодольных травянистых растений, мхов, лишайников и папоротников [7, 28]. Пара-оксибензойные структуры преобладают в спорах и пыльце наземных растений. Эти структуры также были обнаружены многими исследователями при исследовании лигнина морских водорослей (*phaeophyta*, *laminaria*, *sargassaceae*, *porphyra umbilicalis*), но их содержание в этих объектах очень мало по сравнению с наземными источниками. Пара-оксибензойные структуры образуются также и из тирозина, присутствующего в морских объектах [28]. Продукты окисления лигнина (фенолы) были обнаружены в гуминовых кислотах, выделенных из проб морской и речной воды [22, 29, 24, 30].

Показано, что все растворенные гуминовые и фульвовые кислоты имеют четко различимые компоненты лигнин-фенолов порядка (8-31% углерода) в основном аллохтонного источника [20]. Лигнин и его производные концентрируются в водной взвеси в основном в тонкодисперсной фракции < 63мкм и генетически он в основном связан с ОВ почв. Преобладающим типом фенолов в почвах являются ванилиновые структуры. Лигнин трав (п-оксибензойные структуры), не являются основным компонентом ОВ ни в грубозернистом, ни в тонкозернистом материале рек [26]. В почвах состав дериватов лигнина зависит от систематического положения растений, от возраста растений, типа растительной ткани и в значительной мере от состава окружающей среды [7]. Соотношение концентраций фенольных соединений между собой позволяют дать относительную оценку содержания и дальности проникновения наземного растительного ОВ (содержание лигнина, синтезированного морскими растениями здесь не учитывается, так как его количество несоизмеримо мало по сравнению с наземным) в моря и океаны, а также дают информацию о типах растительных источников поступления лигнина в донные осадки. Весовые отношения $\Sigma C/\Sigma B$ используются для привязки продуктов деструкции лигнина к различным видам клетчатки наземных растений, а также для определения доли антропогенного лигнина. По уменьшению величины отношения, по сравнению с фоновым, можно оценить степень загрязнения взвеси и донных осадков техногенным лигнином [2, 3]. Отношение $\Sigma P/\Sigma B$ рассматривается как индикатор растительного источника без учета автохтонного ПА, образующегося из тирозина и присутствующего в морских водорослях и травах. Если в прибрежных зонах накапливается лигнин древесных растений (ΣB), то лигнин с преобладанием ΣP выносится и захороняется в пелагиали, так как преобладает в пыльце и спорах растений. BK/BA и CK/CA в пределах $0,10 \div 0,20$ используется для оценки поставок свежей растительной ткани. Отношение растёт с ростом гумификации и тем самым используется, как скорость микробиального окислительного разложения остаточного лигнина [26].

Лигнин и продукты его окисления (промышленный лигнин) поступают в моря и океаны в составе сточных вод предприятий по химической переработке древесины – ЦБК. Большое количество этих комбинатов, как зарубежных, так и российских, располагается в основном вблизи эстуариев крупных рек. Основные загрязняющие вещества поступают в сточные воды при производстве целлюлозы в процессе сульфитной и сульфатной варки, промывки, отбелки и обработки щелоков. В черных щелоках после варки сульфитной целлюлозы содержится 22-28% лигнина в виде лигносульфатного комплекса [18]. Таким образом, со сточными водами предприятий ЦБК в реки поступают лигносульфонаты и сульфатный щелочной лигнин, которые в процессе биологической очистки практически не удаляются из сточных вод и захороняются в донных отложениях в дельтах рек или выносятся с течениями на большие расстояния в моря [4, 12, 13, 14, 15]. Лигнинсульфонаты в процессе деструкции претерпевают

столь незначительные изменения в своей структуре, что могут служить индикаторами (трассерами) прибрежных течений. Одновременно они оказывают пагубное воздействие на окружающую среду. Повышенные концентрации антропогенного лигнина в донных осадках оказывают токсическое и мутагенное воздействие на придонную биоту, а также способствуют созданию в морских экосистемах абиотических зон. Источниками загрязнения акваторий могут являться сточные воды целлюлозно-бумажных комбинатов и предприятий пищевой промышленности. Длительное воздействие загрязняющих веществ на экосистему изменяет структуру биологических сообществ и нарушает сложившееся равновесие.

Повышенное содержание продуктов щелочной обработки древесины, а также отходов механической очистки (стружка, кора) в воде и донных отложениях, существенно меняет облик экосистемы, так как происходит накопление фенолов в теле животных и морских организмах, меняются условия их существования. Антропогенное загрязнение обедняет биоценоз, ведет к выпадению из него отдельных видов и перестройке. В связи с этим проблема определения концентраций промышленного лигнина становится одной из важных задач.

Большая сложность рассматриваемого района в отношении морфологии берегов, рельефа дна, речного стока, разнообразие фациальных типов отложений определила сложную изменчивость арктического осадконакопления и целесообразность выполнения анализа распределения фенольных соединений и лигнина.

Первичные данные по содержанию и молекулярному составу лигнина, фенолов и прочих ароматических соединений представлены в табл. 6-13 и на рис. 12-23.

Предварительный анализ данных полученных за последние годы показал, что наиболее загрязненными районами Кандалакшского залива остаются кутовые части залива. Здесь надо отметить, что уровень загрязнения был нами оценен по отношению к фоновым (как мы считаем) станциям, расположенных в районах заброшенных мидиевых плантаций и в относительно "открытых" частях залива. Суммарные концентрации фенолов и лигнина здесь могут отличаться в общей сложности на порядок (Σ ПВС от 20 до 250 мкг/г, лигнин от 50 до 4000 мкг/г воздушно-сухого осадка). Такой разброс значений указывает на преимущественную роль техногенных источников в формировании органического вещества донных осадков залива. Видимо, длительное воздействие антропогенного фактора, способствующего возникновению локальных зон, приводит к условиям, где восстановительная среда в осадочной толще способствует сохранению ряда соединений не подверженных анаэробной деградации. На гистограммах и графиках хорошо видно, что в течении многих лет повышенные концентрации фенолов и лигнина, а также величины соотношений фенольных соединений ($\Sigma C / \Sigma B$), отражающие уровень загрязнения, отмечены на одних и тех же станциях залива. По сравнению с 1989г. концентрации фенолов и лигнина на отдельных станциях увеличились почти в 10-15 раз, притом что поток природного терригенного материала, по всей видимости, остался прежним [15]. Строительство углубленного фарватера и расширение нефтебазы привело к

изменению уже сложившейся литологической обстановки в заливе и переотложению осадков. Вследствие этого осадки с нижних горизонтов были перенесены на верхние, а с ними и накопленное в них ОВ. Произошел, как бы дополнительный приток антропогенной органики в акваторию залива, изменились окислительно-восстановительные условия в толще осадков, что привело к образованию локальных очагов загрязнения. В результате увеличения активности окислительно-восстановительных реакций менее стойкие ароматические соединения переходят в более устойчивые и их содержание определяет состав общего ОВ в осадках. По составу лигнина выявлено преобладание среди продуктов окисления фенольных альдегидов (как более устойчивых), кетоны и кислоты обнаружены в меньших, но сопоставимых количествах. Это свидетельствует о значительной степени гумификации ОВ и уменьшению скоростей микробиологического окислительного разложения остаточного лигнина. Зависимость распределения фенолов лигнина в составе ОВ близка к зависимости, характерной для их абсолютных значений. Значительные колебания содержания фенолов и Сорг обусловлены здесь гидродинамическими условиями распространения взвешенного материала, содержащего фенольные соединения, а также изменением окислительно-восстановительных в верхних слоях осадков в кутовых и "открытых" частях залива. Преобладающим типом фенольных соединений в донных осадках залива являются ванилиновые структуры - лигнин почв и остатков древесины хвойных растений, сиреневые структуры преобладают в древесине лиственных. Их отношение четко указывает на преобладающий тип растительности, остатки которого присутствуют в данном типе осадка и повышенное содержание ванилиновых структур в осадке заставляет искать другой, кроме природного, источник поступления этих структур в акваторию залива. Ими могут быть промышленные объекты, свалки и т.д., расположенные по берегам исследованного района. Молекулярный состав фенольных соединений илов и песков различается по своему составу. В песках преобладают п-оксибензойные структуры (лигнин лишайников и трав), в илах и почвах - ванилиновые и сиреневые (лигнин древесных остатков). На долю ванилиновых и сиреневых структур приходится 70-80% от общей суммы фенолов. В терригенных пелитово-алевритовых илах и почвах залива наблюдается повышенное содержание фенолов и лигнина в составе ОВ и имеет место тенденция уменьшения относительных концентраций по направлению от заливов и кутов, к "открытым" частям залива. В илах и почвах залива за счет сорбции накапливаются большие концентрации фенолов и лигнина, чем в песках, из которых течения вымывают большую часть ОВ. В илах, в результате активного осадконакопления происходит быстрое захоронение большей части ОВ (в том числе и лигнина) и прекращаются процессы активной биodeградации в анаэробных условиях. Уменьшение относительных концентраций фенолов и лигнина в направлении к "открытым" частям залива связано с гидродинамическими особенностями вод бассейна Кадалакшского залива, в результате которых основная масса взвешенного ОВ, содержащего природные и

антропогенные дериваты лигнина, захороняется в основном в плохо промываемых губах и не выносится приливно-отливными течениями в относительно открытые части залива.

В молекулярном составе фенолов в небольшой части донных осадков "открытых" частей залива (в основном в терригенных песках) наблюдается увеличение доли п-оксибензойных структур, над ванилиновыми и сиреневыми. Это может быть обусловлено следующими причинами:

а) увеличением поставки ОВ, состоящего в основном из остатков лиственных и травянистых растений, пыльцы и спор растений, содержащих ароматические соединения с преобладающим п-оксибензойным типом структур;

б) присутствием в верхнем слое донных отложений большого количества водорослевых и травянистых остатков морского происхождения, компонентом лигнина которых, является п-оксибензойные структуры, то есть некоторая часть п-оксибензойных структур ($\Sigma\P$), содержащегося в пробах, является автохтонной;

в) активно протекающими в верхних слоях окисленных осадков процессами деструкции лигнина, когда наиболее быстро в аэробных условиях разрушаются сиреневые структуры, затем – ванилиновые и наиболее медленно – п-оксибензойные.

Таким образом, органическое вещество в терригенных песках "открытой" части залива сложено терригенными остатками высших растений и автохтонным ОВ морской растительности, то есть имеет смешанный терригенно-автохтонный генезис. ОВ в губах (тонкие пелитовые и алевроитово-пелитовые илы) также смешанного происхождения с доминированием терригенной составляющей (планктоногенно-терригенное). Независимо от гранулометрического состава осадков залива во всех образцах наблюдается присутствие техногенных соединений, поступающих в акваторию с суши, в основном из почв.

Сравнение состава лигнина почв, осадков губ, прибрежных, литоральных и различного гранулометрического состава позволяет сделать вывод, что состав лигнина донных осадков Кандалакшского залива в целом определяется составом лигнина почв.

Заключение.

На экосистему Кандалакшского залива в настоящее время и при существующих процессах осадконакопления существенное влияние оказывает климатический фактор, так как увеличение загрязнения при низких температурах связано с замедлением процессов окисления и микробиологической утилизацией промышленных отходов. Процессы загрязнения в некоторых частях залива продолжают превалировать над процессами самоочищения, так как море (морская фауна) не в состоянии утилизировать поступающие загрязнители.

Увеличивающееся с каждым годом поступление токсичных веществ приводит к ухудшению кислородного режима залива. Это приводит к угнетению фотосинтеза в верхних слоях за счет доминирующего расхода растворенного кислорода на реакции окисления органических составляющих. Бесперывно возрастающее загрязнение моря углеводородами, их

составными компонентами и производными, а также ароматическими соединениями (фенолы, а также лигнин и его производные) в настоящее время превратилось в один из неблагоприятных экологических факторов. В этой связи особую актуальность приобретают исследования, направленные к выяснению чувствительности к нефтяному и фенольному загрязнению, различных объектов окружающей морской среды. Фенолы, лигнин и нефтепродукты, попадающие в большом количестве в морскую среду, могут вредить жизнедеятельности биоценозов, начиная с расстройства жизнедеятельности организма и кончая гибелью целых популяций. Накопление этих вредных веществ наиболее опасно для бентической области моря, являющейся зоной накопления органических веществ.

Литература.

1. Александрова Л.Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. Л.: Наука, 1980, 288 С.
2. Бобылева Н.В. Органическое вещество взвеси и донных осадков юго-восточной части Балтийского моря. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. // Москва, 1986.
3. Бобылева Н.В., Пересыпкин В.И. Лигнин-индикатор наземного органического вещества и антропогенного загрязнения в донных осадках Болгарского шельфа. М.: В кн. "Геология морей и океанов "8ая Всесоюзная школа морской геологии", г.Геленджик, Тезисы докладов, Изд. ИО АН СССР, 1988, т. 4, 130 С.
4. Бобылева Н.В., Романкевич Е.А. Лигнин в донных осадках юго-восточной части Балтийского моря. // Океанология. 1988, Т. 33, вып. 2, С. 244-250.
5. Виноградов А.П. Введение в геохимию океана М.: Наука, 1967, 215С.
6. Люцарев С.В. Определение органического углерода в морских донных отложениях методом сухого сжигания. // Океанология, 1986, Т. 26, вып. 4, С. 704-708.
7. Манская С.М., Кодина Л.А., Генералова В.Н. Ароматические соединения, их роль в геохимических процессах. М.: ВИНТИ. В кн. "Осадочные процессы". 1973, Докл. 1, Междунар. геохим. конгр., 1971, Т. 4, кн. 2.
8. Манская С.М., Кодина Л.А. Геохимия лигнина. М.: Наука, 1975, 232 С.
9. Пересыпкин В.И. Метод определения лигнина в донных осадках. // Океанология. 1990, Т. 3, вып. 4, С. 678-681.
10. Пересыпкин В.И., Александров А.В. Поступление и особенности распределения алканонафтяных углеводородов в донных осадках Кандалакшского залива Белого моря // Океанология, 1996, т. 36, № 5, с. 727-734.
11. Пересыпкин В.И., Гордеев В.Ю. Отчет группы органической геохимии. // Океанология. Научный отчет 35 рейса НИС "Академик Мстислав Келдыш", 1995.

12. Пересыпкин В.И., Кузнецов В.С., Артемьев В.Е. Лигнин в донных осадках эстуария р. Северная Двина. // Водные ресурсы. 1989, № 5, С. 96-100.
13. Пересыпкин В.И., Романкевич Е.А. Лигнин и продукты его окисления в донных осадках озера Байкал. // ДАН СССР. 1991, Т. 317, №. 5, С. 1229-1232.
14. Пересыпкин В.И., Романкевич Е.А. Продукты окисления лигнина в донных отложениях озера Байкал. // Водные ресурсы. 1992, № 2, С. 124-129.
15. Пересыпкин В.И., Щербаков Ф.А. Органический углерод и лигнин в верхнем слое донных осадков Кандалакшского залива Белого моря. // Океанология. 1992, Т. 32, вып. 6, С. 1051-1058.
16. Родин Л.Е., Базилевич Н.И. Динамика органического вещества и биологический круговорот в основных видах растительности. М.-Л.: Наука, 1965, 255 С.
17. Успенский В.А. Введение в геохимию нефти Л.: Недра. 1970, 309 С.
18. Холькин Ю.И. Хроматография в химии древесины. // Лесная промышленность. 1976, 288 С.
19. Boto K.G., and Bunt J.S. Tidal export of particulate organic matter from a Northern Australian mangrove system. // Estuarine Coastal Shelf. 1981, V. 13, PP. 247-255.
20. Ertel J.R. and Hedges J.I. Sources of sedimentary himic substances: Vascular plant debris. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1985, V. 49, PP. 2097-2107.
21. Feng Shens Hu, Hedges J.I., Gordon E.S. and Brubaker L.B. Lignin biomarkers and pollen in postglacial sediments of an Alaskan Lake // Geochim. Cosmochim. Acta. 1999, V. 63, No. 9, PP. 1421-1430.
22. Flores-Verdugo F.J., Day J.W., and Briseno-Duenas R. Structure, litter fall, decomposition, and detritus dynamics of mangroves in a Mexican coastal lagoon with an ephemeral inlet. // Mar. Ecol. Prog. Ser. 1987, V. 35, PP. 83-90.
23. Groot L.L., Groot C.R. Marine palynology: possibilities, limitations, problems. // Marine geology (Spec. Issue «Marine palynology»). 1966. V. 4, № 6, P. 387.
24. Hamilton S.E., Hedges J.I. The comparative geochemistries of lignin and carbohydrates in an anoxic fjord. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1988, V. 52, PP. 129-142.
25. Hawthorne S.B., Miller D.J., Langenfeld J.J., Krieger M.S. PM-10 high-volume collection and quantification of semi- and nonvolatile phenols, methoxylated phenols, alkanes, and polycyclic aromatic hydrocarbons from winter urban air and their relationship to wood smoke. // Environmental Science and Technology. 1992. V. 26. PP. 2251-2283.
26. Hedges J.I. The formation and clay mineral reactions of melanoidins. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1978, V. 42, PP. 69-76.
27. Hedges J.I. Global biogeochemical cycles: progress and problems. // Marine Chemistry. 1992, V. 39, PP. 67-93.

28. Hedges J.I. and Ertel J.R. Characterization of lignin by gas capillary chromatography of cupric oxide oxidation products. // Anal. Chem. 1982, V. 54, PP. 174-178.
29. Ishiwatari R. and Uzaki M. Diagenetic changes of lignin compounds in a more than 0.6 million-year-old lacustrine (Lake Biwa, Japan). // Geochim. Cosmochim. Acta. 1987, V. 51, PP. 321-328.
30. Leo R.F., Barghoorn E.S. Phenolic aldehydes: generation from fossils woods and carbonaceous sediments by oxidative degradation. // Science. 1970, V. 168, №. 3931, PP. 582-584.
31. Peresypkin V.I., Lukashin V.N. Lignin and phenols in aerosols over Central Atlantic. European Geophysical Society // Annales Geophysical, 1998, Part II, Hydrology, Oceans & Atmosphere, Supplement of Volume 16, C.742.

Ведущий научный сотрудник

лаборатории химии океана ИО РАН

К.Г.-М.Н

В.И. Пересыпкин

1. Содержание н-алканов в верхнем слое (0-5см) донных осадков Кандалакшского залива Белого моря (n ~ 100 проб) колеблется от 13.9 до 305.05 мкг/г воздушно-сухого осадка и от 0.47 до 15.7% от Сорг. Установлено, что основная часть УВ накапливается в тонких пелитовых илах в глубоководных частях залива, а также в его губах.
2. Молекулярный состав н-алканов донных осадков Кандалакшского залива характеризуется сильной изменчивостью основных компонентов: C₁₆, C₁₇, C₁₉, C₂₅, C₂₇, C₂₉, C₃₁ в составе органического вещества донных осадков, представленных биогенными УВ морского генезиса, УВ наземного происхождения и примесью техногенных УВ.
3. Установлено увеличение содержания в донных осадках высокомолекулярных алканов C₂₃-C₃₅, связанное с высокими скоростями микробиологической трансформации ОВ в верхних слоях осадков.
4. Установлено наличие нефтяного загрязнения в верхнем слое донных осадков на разрезе от нефтебазы до открытых частей Кандалакшского залива, а также накопление значительных количеств техногенных УВ в губах залива. Плохо промываемые губы залива являются как бы "отстойниками" антропогенных загрязняющих веществ. Большое количество загрязнителей накапливающихся в кутовой части губ приводит к гибели морских организмов, их захоронению в донных осадках и вследствие этого может привести в дальнейшем к возникновению аноксии.
5. Полученные результаты и данные геохимических исследований показывают, что в рассматриваемой части Кандалакшского залива ОВ донных осадков имеет смешанный генезис и образовано преимущественно остатками континентальной растительности и техногенными УВ, но при явном участии морской биоты.
6. Судя по зависимостям в распределении н-алканов в донных осадках литорали, влияние антропогенного загрязнения особенно отмечено в весенний период.
7. Несмотря на отмеченное повышенное загрязнение осадков антропогенными нефтепродуктами, доля низкомолекулярных компонентов морского генезиса (липиды гидробионтов) остается значительной. Видимо, биота залива еще не потеряла способность к восстановлению экологического равновесия, хотя и находится в подавленном состоянии.
8. В период с 1991 по 1999гг. концентрации УВ в донных осадках данного района практически не изменились. Видимо восстановительная среда в осадках способствует сохранению ОВ и УВ в целом, либо идет постоянная поставка нефтепродуктов в акваторию. Незначительные колебания всех параметров,

влияющих на изменение экологической обстановки залива можно отнести к способности экосистемы к восстановлению сложившегося равновесия, даже в условиях антропогенного загрязнения.

9. Анализ данных по содержанию фенолов и лигнина в донных осадках, полученных за последние годы показал, что наиболее загрязненными районами Кандалакшского залива остаются кутовые части залива. Уровень загрязнения был нами оценен по отношению к фоновым (как мы считаем) станциям, расположенных в районах заброшенных мидиевых плантаций и в относительно "открытых" частях залива.
10. Суммарные концентрации фенолов и лигнина в донных осадках залива могут отличаться в общей сложности на порядок (Σ ПВС от 20 до 250 мкг/г, лигнин от 50 до 4000 мкг/г воздушно-сухого осадка). Такой разброс значений указывает на преимущественную роль техногенных источников в формировании органического вещества донных осадков залива.
11. В результате исследования донных осадков на протяжении многих лет (1989-99гг) повышенные концентрации фенолов и лигнина, а также величины соотношений фенольных соединений ($\Sigma C/\Sigma B$), отражающие уровень загрязнения, отмечены на одних и тех же станциях залива. По сравнению с 1989г. концентрации фенолов и лигнина на отдельных станциях увеличились почти в 10-15 раз, притом что поток природного терригенного материала, по всей видимости, остался прежним. Строительство углубленного фарватера и расширение нефтебазы привело к изменению уже сложившейся литологической обстановки в заливе и переотложению осадков. Вследствие этого осадки с нижних горизонтов были перенесены на верхние, а с ними и накопленное в них ОВ. Произошел дополнительный приток антропогенной органики в акваторию залива, изменились окислительно-восстановительные условия в толще осадков, что привело к образованию локальных очагов загрязнения.
12. По составу лигнина в донных осадках выявлено преобладание среди продуктов окисления фенольных альдегидов (как более устойчивых), кетоны и кислоты обнаружены в меньших, но сопоставимых количествах. Это свидетельствует о значительной степени гумификации ОВ и уменьшению скоростей микробиологического окислительного разложения остаточного лигнина.
13. Преобладающим типом фенольных соединений в донных осадках залива являются ванилиновые структуры - лигнин почв и остатков древесины хвойных растений, а также техногенный лигнин.
14. В терригенных пелитово-алевритовых илах и почвах залива наблюдается повышенное содержание фенолов и лигнина в составе ОВ и имеет место

тенденция уменьшения относительных концентраций по направлению от заливов и кутов, к "открытым" частям залива. В илах и почвах залива за счет сорбции накапливаются большие концентрации фенолов и лигнина, чем в песках, из которых течения вымывают большую часть ОВ. В илах, в результате активного осадконакопления происходит быстрое захоронение большей части ОВ (в том числе и лигнина) и прекращаются процессы активной биodeградации в анаэробных условиях.

15. Установлено, что уменьшение относительных концентраций фенолов и лигнина в направлении к "открытым" частям залива связано с гидродинамическими особенностями вод бассейна Кадалакшского залива, в результате которых основная масса взвешенного ОВ, содержащего природные и антропогенные дериваты лигнина, захороняется в основном в плохо промываемых губах и не выносится приливно-отливными течениями в относительно открытые части залива.
16. Органическое вещество в терригенных песках "открытой" части залива сложено терригенными остатками высших растений и автохтонным ОВ морской растительности, то есть имеет смешанный терригенно-автохтонный генезис. ОВ в губах (тонкие пелитовые и алевроново-пелитовые илы) также смешанного происхождения с доминированием терригенной составляющей (планктоногенно-терригенное). Независимо от гранулометрического состава осадков залива во всех образцах наблюдается присутствие техногенных соединений, поступающих в акваторию с суши, в основном из почв.

