# УГЛЕВОДОРОДЫ В ВОДАХ И ДОННЫХ ОСАДКАХ БАРЕНЦЕВА МОРЯ В ПЕРИОД ИЗМЕНЧИВОСТИ ЛЕДОВОГО ПОКРОВА

© 2020 г. И.А. Немировская\*

Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН Нахимовский проспект, 36, Москва, 117997 Россия \*e-mail: nemir44@mail.ru Поступила в редакцию 10.04.2019 г. После доработки 06.08.2019 г. Принята к публикации 08.08.2019 г.

Для определения латеральной и межгодовой изменчивости концентраций и состава алифатических углеводородов (УВ) в воде и донных осадках Баренцева моря проведено их изучение в пробах, отобранных в 67-ом (август-сентябрь 2016 г.) и 68-ом (июль-август 2017 г.) рейсах НИС "Академик Мстислав Келдыш". Установлено, что распределение концентраций УВ в воде в основном определяется природными факторами и зависит от гидрологических особенностей различных районов моря. С переходом от осени 2016 г. к лету 2017 г. произошло незначительное увеличение их концентраций (в среднем от 3 до 5 мкг/л), вызванное изменением биохимического состава органического вещества (возможно под влиянием уменьшения площади льдов). С глубиной содержание УВ в основном снижалось. Исключение наблюдалось в районе желобов и месторождений, где в нефелоидных придонных слоях происходил рост концентрации УВ во взвеси и в поверхностном слое донных осадков, а в толще осадков – отсутствовала зависимость в их распределении от С<sub>орг</sub>.

Ключевые слова: углеводороды, органическое вещество, взвесь, поверхностные воды, донные осадки, Баренцево море

DOI: 10.31857/S0016752520070079

## **ВВЕДЕНИЕ**

Интерес к исследованию углеводородов (УВ) в арктических морях в значительной степени обусловлен огромными нефтегазовыми ресурсами континентального шельфа России, которые по последним оценкам превышают 100 млрд т в нефтяном эквиваленте (Каминский и др., 2016). При этом на шельф Баренцева моря приходится 24% от суммарных углеводородных запасов. Согласно Энергетической стратегии, добыча нефти на шельфе России к 2030 году должна возрасти до 33 млн т/год, в том числе в арктическом секторе – до 17 млн т/год, т.е. в 17 раз.

При освоении месторождений и увеличении транспортировки топлива возрастает риск загрязнения арктического бассейна нефтяными УВ. Определенный вклад в углеводородное загрязнение этих районов вносят также сжигание ископаемого топлива, дальний атмосферный перенос со стороны промышленных районов Европы, а также водо- и льдообмен с сопредельными акваториями. Считается, что в Баренцевом море, согласно существующей схеме течений, должна происходить "разгрузка" различных антропогенных соединений (Ильин и др., 2004). ный углеводородный фон. который возникает вследствие естественной жизнедеятельности фитопланктона и высачивания УВ из осадочной толщи (Немировская, 2013; АМАР, 2007; NAS, 2003). Баренцево море считается самым продуктивным из шельфовых арктических морей, с величиной первичной продукции (ПП) 44 гС/м<sup>2</sup>/год (Макаревич, 2012). Высокую продуктивность моря определяет смешение относительно теплых атлантических вод с холодными арктическими, что приводит к формированию Полярного фронта и подъему богатых биогенами глубинных вод (Barents Sea..., 2016). В условиях меняющегося климата в последние годы в экосистеме моря произошли значительные изменения, так как увеличилось влияние атлантических вод. Поэтому существенно сократилась площадь многолетних льдов, и произошло освобождение шельфа от зимнего льда. В результате ПП фитопланктона возросла в среднем на 28% (Dalpadado et al., 2014; Arrigo, Dijken, 2015; Koenigk, Brodeau, 2014). Изменение ПП должно оказать влияние на концентрации УВ – постоянных компонентов органического вещества (ОВ) (Вернадский, 2001).

При изучении УВ важно учитывать природ-



**Рис. 1.** Схема отбора проб в 67-ом (станции 5411–5456, кружки) и в 68-ом (станции 5522–5581, треугольники) рейсах НИС "Академик Мстислав Келдыш".

С целью определения латеральной и межгодовой изменчивости, а также происхождения УВ в 67-ом (август-сентябрь 2016 г.) и 68-ом (июльавгуст 2017 г.) рейсах НИС "Академик Мстислав Келдыш" проведено изучение их концентраций и состава в водной взвеси и донных осадках Баренцева моря (рис. 1).

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Отбор проб проводили пластиковыми батометрами (система Розетта) на гидрологических станциях. Взвесь для изучения органических соединений (ОС): липидов, УВ,  $C_{opr}$ , хлорофилла "а" (хл *a*) выделяли фильтрацией при 0.2 атм на предварительно прокаленные при 450°С стекловолокнистые фильтры GF/F (0.7 мкм), а для изучения взвеси — на предварительно отмытые соляной кислотой и взвешенные ядерные фильтры диаметром (0.45 мкм).

Липиды экстрагировали метиленхлоридом на ультразвуковой бане "Сапфир" при температуре 30°С. Концентрацию липидов (до колоночной хроматографии на силикагеле) и алифатических УВ (после колоночной хроматографии) определяли ИК-методом на спектрофотометре "IRAffinity-1 Shumadzu Япония" по полосе 2930 см<sup>-1</sup>. В качестве стандарта использовали смесь (по объему): 37.5% изооктана, 37.5% гексадекана и 25% бензола (ГСО 7248-96, разработчик: АОЗТ "Экрос"). Чувствительность метода – 4 мкг/мл экстракта (Немировская, 2013). Этот метод используется в качестве арбитражного при анализе нефтяных УВ (Качество..., 2016).

Донные осадки отбирали дночерпателем и бокскорером и замораживали при –18°С. Для анализа в стационарной лаборатории пробы размораживали, сушили при температуре 50°С, определяя влажность осадков. Высушенные пробы растирали и отсеивали фракцию 0.25 мм, из которой экстрагировали липиды метиленхлоридом. В дальнейшем УВ определяли так же, как и из взвеси ИК-методом.

Для анализа алканов из углеводородной фракции использовали отечественный хроматограф Кристалл-Люкс 4000-М, оснащенный пламенно-ионизационным детектором, с капиллярной колонкой 30 м × 0.22 мм фирмы "Supelco", с фазой: 5% фенила и 95% метилполиксилана, при программировании температуры от 60 до 300°С, со скоростью 8°/мин, газ-носитель—гелий (скорость прохождения газа 1.5 мл/мин). Для калибровки прибора и определения времени выхода, идентифицируемых алканов, использовали смесь калибровочных стандартов  $h-C_{10}-C_{40}$  фирмы "Supelco", а в качестве внутреннего стандарта — сквалан, фирмы "Sigma Aldrich". Расчет проводили с помощью программного обеспечения Netchrom V2.1.

 $C_{opr}$  в пробах взвесей и донных осадков определяли методом сухого сожжения на анализаторе АН-7560, помещая фильтр (или его часть), или навеску осадка в специальный фарфоровый тигель. Чувствительность метода 6 мкг углерода в пробе, точность 3–6 относительных %. Для пере-

	Авгус	ст-октябрь 201	б г.	Июль-август 2017 г.			
Акватория	n*	<u>интервал</u> средняя	σ	n*	интервал средняя	σ	
Восточная часть, Норвежского моря	2	$\frac{1.9-2.8}{2.3}$	_	12	$\frac{0.8 - 18.6^{**}}{4.8}$	4.1	
Западная часть Баренцева моря	7	$\frac{1.5-2.7}{2.0}$	0.5	6	$\frac{1.4-8.0}{4.2}$	2.8	
Центральная часть Баренцева моря (Кольский меридиан)	6	$\frac{1.5-2.5}{2.2}$	0.6	8	$\frac{1.1-4.9}{2.0}$	1.3	
Север Баренцева моря (Шпицбер- ген — ЗФИ)	9	$\frac{1.1-2.8}{1.6}$	0.6	8	$\frac{1.1-4.9}{2.0}$	1.3	
Восточная часть Баренцева моря	8	$\frac{3.3-11.0}{5.3}$	2.3	3	$\frac{3.6-8.7}{6.5}$	_	
Южная часть Баренцева моря	1	4.3	_	3	$\frac{5.8-9.6}{8.3}$	—	

Таблица 1. Результаты анализа УВ в поверхностных водах различных районов

Примечания. n\*- количество проб; \*\*- не учитывали концентрацию на ст. 5532 - 92 мкг/л.

счета концентраций УВ в Сорг осадка использовали коэффициент 0.86.

Полученный материал базируется на анализе 146 проб взвеси и 102 проб донных осадков.

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В поверхностных водах Баренцева моря в 2016 и в 2017 содержание УВ во взвеси оказалось довольно низким, и для различных районов средние концентрации изменялись в интервале 1.6-5.3 мкг/л (2016 г.) и 2.0-8.3 мкг/л (2017 г., табл. 1).

Содержание УВ во взвеси обычно совпадает с распределением самого взвешенного вещества (Немировская, 2017). Летом 2016 г. концентрации взвеси в открытых поверхностных водах колебались от сотых до десятых долей мг/л (табл. 1). Исключение установлено в заливе Русская Гавань архипелага Новая Земля, где при таянии ледника Шокальского они выросли до 8.77 мг/л, а концентрации УВ – до 9.3 мкг/л (рис. 2а). Довольно высокое содержание липидов было установлено на разрезе Шпицберген – ЗФИ (63-86 мкг/л), в то же время содержание УВ оказалось низким – в среднем 2 мкг/л. Тем не менее, для всего массива данных в 2016 г. наблюдалась зависимость между УВ и липидами с высоким коэффициентом корреляция: r = 0.96.

Распределение УВ и взвеси также совпадало, и для различных районов в 2016 г. значения коэффициента корреляции (r) изменялись от 0.54 (район о. Шпицберген) до 0.81 (разрез о. Шпицберген–3ФИ). В пересчете на взвесь при средней 12.3 мкг/мг ( $n = 36, \sigma = 9.8$ ) повышение концен-

**№** 7

2020

том 65

ГЕОХИМИЯ

траций УВ наблюдалось на Штокманском полигоне (ст. 5417) – до 55.6 мкг/мг (при содержании УВ 11 мкг/л) и в Медвежинском желобе на ст. 5431 – до 20.6 мкг/мг (при содержании УВ всего 3 мкг/л).

С переходом от осени 2016 г. к лету 2017 г. во всех исследованных районах моря произошло незначительное увеличение концентраций УВ (табл. 1), что может быть вызвано изменением элементного и биохимического состава ОВ (Кодрян и др., 2017). Резкий рост концентрации УВ (до 92 мкг/л, в пересчете на взвесь – 177 мкг/мг) установлен у южной оконечности о. Шпицберген на ст. 5532, где их содержание по сравнению со ст. 5531 возросло в 23.3 раза. При этом концентрации хл а и взвеси также увеличились, но только в 2.5 и 2.2 раза соответственно.

Повышение концентраций УВ во взвеси при синхронном увеличении содержания взвеси и хл а произошло также в центральной части моря (рис. 2б) на станциях 5548 и 5540 (до 13.6 и 39.8 мкг/мг соответственно), приуроченных к области активного кокколитофоридного цветения. По данным спутника MODIS-Aqua за 14-15 августа 2017 концентрация кокколитофорид составила более 2 млн кл/л (Копелевич и др., 2017). Предполагается, что это начальная стадия цветения кокколитофорид, так как чередовалась вода молочного цвета, характерная для кокколитофоридного цветения и "зеленая", указывающая на цветение диатомовых или динофлагеллят. Цветение кокколитофорид происходило локально, поэтому на соседних станциях содержание УВ уменьшалось до 2-5 мкг/л.

НЕМИРОВСКАЯ



**Рис. 2.** Распределение концентраций УВ (1...92, мкг/л) в поверхностных водах в 2016 г., изолинии >1 мкг/л – (а) и в 2017 г.; изолинии >2 мкг/л – (б); область, отмеченная **1** (в кружке) – нет данных; 5411...5581 – станции.



**Рис. 3.** Изменение концентраций УВ (мкг/л) в толще вод Баренцева моря на отдельных станциях в 2017 г.: *1* – ст. 5516, *2* – ст. 5525, *3* – ст. 5535, *4* – ст. 5551, *5* – 5556, *6* – 5567, *7* – 5581.

Если не учитывать аномальную концентрацию на ст. 5532, то среднее содержание УВ для разных районов летом 2017 г. в поверхностных водах уменьшалось в последовательности (мкг/л): Южная часть (8.3) > Восточная часть (6.5) > Норвежское море (4.8) ≈ Центральная часть (Кольский меридиан, 4.7) ≈ Западная часть (4.2) > северная часть (Шпицберген – ЗФИ, 2).

С глубиной содержание УВ в основном снижалось (рис. 3), наиболее резко — у южной оконечности о. Шпицберген. Здесь на ст. 5532 их содержание на глубине 18 м уменьшилось в 11.5 раз (до 8 мкг/л), а к придонному горизонту (350 м) — до 3 мкг/л. У о-ва Ян Майен в Норвежском море, в районе шельфового склона на ст. 5516, с глубиной также происходило уменьшение концентраций УВ, но в меньшей степени: с 18.5 до 2.8 мкг/л.

В Баренцевом море верхний теплый слой воды отделен от нижнего, более холодного и соленого, хорошо выраженным пикноклином на глубинах 25–50 м. Увеличение продуктивности фитопланктона в этом слое способствовало росту содержания УВ на станциях 5516, 5525, 5556 (рис. 3). Углубление приповерхностного максимума происходило с севера на юг.

При изучении вертикальной структуры гидрологических, биогеохимических и оптических характе-

2019) четко выделялся нижний нефелоидный слой до 50 м толщиной. Поэтому в отдельных случаях происходил рост УВ в придонном горизонте (рис. 3). В частности, на ст. 5581 в районе Мурманской банки на глубине 46 м их содержание возросло практически в 3 раза (с 6 до 17 мкг/л).

ристик (Копелевич и др., 2017; Кравчишина и др.,

Донные осадки Баренцева моря представлены, в основном терригенными, слабо- или бескарбонатными илами, оливково-коричневых и серых оттенков с окисленным слоем мощностью около 3 см. В толще осадков (на глубинах >3–5 см) иногда появлялись стяжения гидротроилита. Осадки часто биотурбированы с ходами или трубками полихет.

В поверхностных слоях осадков содержание УВ (в пересчете на сухую массу) изменялось в 2016 г. в интервале 2.7–43.7 мкг/г (в среднем 14 мкг/г, 0.15% от  $C_{opr}$ ), а в 2017 г. – от 4.4 до 56.9 мкг/г (в среднем 12 мкг/г, 0.17% от  $C_{opr}$ , табл. 2). В 2016 г. максимум их концентраций приурочен к району Медвежинского желоба (ст. 5441, рис. 4а), а в 2017 г. – к северной оконечности арх. Новая Земля (ст. 5567, рис. 46). Повышенное их содержание отмечалось и в углистых отложениях Шпицбергена (до 36.9 мкг/г на ст. 5551).

Район	Станции	n	УВ, мкг/г		С <sub>орг</sub> , %		Влажность, %						
			интервал	среднее	интервал	среднее	интервал	среднее					
Август-сентябрь 2016 г.													
Все районы	5405-5456	42	2.7-43.7	14.0	0.072-2.588	1.085	20.1-69.7	45.6					
Штокманский полигон	5413-5421	7	8.8-27.4	14.8	0.667-2.568	1.812	23.7-69.7	53.0					
Медвежинский желоб	5431-5441	10	6.0-43.7	16.9	0.253-1.707	0.791	27.0-58.5	40.6					
Русская гавань	5422-5430	7	4.3-22.3	10.9	0.242-1.860	0.960	27.9-60.0	40.1					
Шпицберген – ЗФИ	5447-5446	8	8.0-24.5	16.2	0.699-1.475	1.214	33.2-68.5	55.5					
Июль-август 2017 г.													
Все районы	5518-5581	48	3.0-57.2	12	0.032-2.377	1.023	17.0-72.1	49.5					
Западная часть	5518-5532	16	14.6-36.9	10.2	0.302-1.695	0.647	30.4-60.7	49.6					
Шпицберген– ЗФИ	5550-5564	14	4.1-36.9	12.6	0.720-2.377	1.525	37.6-72.0	54.3					
Новая Земля	5565-5569	5	6.4-57.2	18.8	0.80-1.662	1.193	40.5-63.4	49.8					
Центральная часть	5570-5581	13	4.4-17.2	10.8	0.032-1.937	0.926	17.0–63.4	49.1					

Таблица 2. Характеристика поверхностного слоя донных осадков Баренцева моря

В распределении  $C_{opr}$  и влажности (Вл.) осадков (которая в значительной степени определяется их гранулометрическим типом) для различных районов моря установлены зависимости с высокими значениями коэффициентов корреляции: r = 0.61-0.86, в среднем 0.76 в 2016 г., с максимумом в районе Штокманской площади. Эти данные совпадали с полученными ранее, где распределение  $C_{opr}$  в осадках этого района коррелировало с пелитовой фракцией (r = 0.86); хуже зависимость для алевритов: r = 0.35 (Петрова и др., 2015).

Благодаря высокой гидрофобности и сравнительно низкой растворимости УВ легко сорбируются взвесями и при седиментации попадают в донные осадки. Однако зависимости в распределении С<sub>орг</sub> и УВ более сложные. В 2016 г. распределение УВ и С<sub>орг</sub> совпадало только в Медвежинском желобе (r = 0.81, n = 10) и в Русской гавани (r = 0.61, n = 8). В акватории Штокманского месторождения эта зависимость полностью отсутствовала:  $r(C_{opr}-YB) = 0.02$  (n = 7), а r(YB-Bл.) == -0.45, что может указывать на дополнительные источники ОВ, не связанные с минеральной матрицей (Петрова и др., 2015).

В 2017 г. наиболее высокие значения коэффициента корреляции между  $C_{opr}$  и УВ наблюдались в западных (r = 0.67, n = 11) и северных районах Баренцева моря, у берегов Шпицбергена эта зависимость проявлялась в меньшей степени (r = 0.48, n = 16). Еще хуже связь между этими величинами в центральной части моря (r = 0.27, n = 7), что обусловлено меньшим влиянием седиментационных процессов на формирование  $C_{opr}$  и УВ.

В толще донных осадках концентрации  $C_{opr}$  уменьшались при переходе от горизонта 0–5 см к 10–15 см в 1.1 (ст. 5551) и в 1.7 раз (ст. 5524). Со-

держание УВ на отдельных станциях также уменьшалось с глубиной захоронения, даже в большей степени, чем Сорг (рис. 5). В частности, на ст. 5522 в Лафонтенской котловине при переходе от слоя 0-5 см к слою 5-10 см концентрации УВ уменьшались в 14 раз, а их доля в составе C<sub>орг</sub> – в 2 раза. Сильно восстановленная среда с активно протекающими процессами сульфат-редукции и микробиологической переработкой биомассы планктона, поступившей в осадки, приводит к уменьшению содержания УВ при переходе от поверхностного к подповерхностному слою. Диагенетические процессы осложнены еще и тем, что осадки в верхних горизонтах на этой станции одновозрастные и глубина слоя перемешивания, обусловленного биотурбацией, лежит в пределах 6-9 см.

На других станциях (5517, 5524, 5551, 5555 и др.) не наблюдалось уменьшения концентраций УВ с глубиной захоронения, и на отдельных горизонтах их содержание наоборот возрастало. В частности, на ст. 5555 (глубина 200 м, район архипелага Шпицберген) от слоя 0-5 к слою 5-10 см концентрация УВ возросла в 53 раза, а в составе  $C_{opr} - в$ 66 раз (от 0.03 до 2.0%, рис. 5). Максимальные величины УВ на этой станции в пересчете на сухой осадок (272 мкг/г) и в составе  $C_{opr}$  (2.2%) были установлены на горизонте 15–20 см. Осадки этого района отличаются высоким нефтегазогенерационным потенциалом (Кирюхина, 2013).

Условия седиментации и процессы, происходящие в толще осадков, формируют различный состав алканов (рис. 6), так как соотношение основных маркеров менялось в зависимости местоположений станций (табл. 3). Значения СРІ (отношение нечетных к четным гомологам в высокомолекулярной области), изменялись в широком



**Рис. 4.** Распределение концентраций УВ (4–57, мкг/г) в поверхностном слое донных осадках: в 2016 г. (а), и в 2017 г. (б); изолинии >4 мкг/г; область, отмеченная **1** (в кружке) – нет данных; 5411...5581 – станции.



**Рис. 5.** Изменение содержания УВ в составе  $C_{opr}$  (%) с глубиной захоронения на отдельных станциях.



**Рис. 6.** Изменение состава алканов в донных осадках с глубиной захоронения: (a) – на ст. 5517 (71°17.927' с.ш. 05°46.393' в.д.) *1* – (0–5 см), *2* – (5–10 см), *3* – (10–15 см); (б) – на ст. 5555 (78°28.318' с.ш. 33°43.640' в.д.) *1* – (5–10 см), *2* – (10–15 см), *3* – (15–20) см, *4* – (20–23 см).

интервале: 1.98–5.4. За исключением ст. 5517, во всех пробах доминировали высокомолекулярные гомологи. Практически на всех хроматограммах в низкомолекулярной области фиксировалось повышение концентраций  $\text{H-C}_{17}$  – основного гомолога фитопланктона. Максимальная концентрация  $\mu$ -C<sub>17</sub> (5.4%) установлена в поверхностном осадке на ст. 5532, где также увеличена доля гомологов C<sub>18</sub>–C<sub>22</sub> (до 22%), обусловленных повышенной бактериальной активностью (Nishumura, Baker, 1986). Рост коэффициента изопреноидности – *Ki* (*i*-C<sub>19</sub> + *i*-C<sub>20</sub>)/C<sub>17</sub> + C<sub>18</sub>) указывает на интенсивность микробиальной трансформации OB

ГЕОХИМИЯ том 65 № 7 2020

(Петрова и др., 2015; Nishumura, Baker, 1986). Это подтверждают также низкие значения отношения *н*-алканов к нафтено-ароматическим соединениям, изменяющиеся в интервале 0.03–0.22. Последнее может указывать на значительную трансформацию УВ (Blumer et al., 1973; Venkatesan et al., 2013).

Таким образом, изменчивость в распределении УВ в водах моря обусловлена, в основном, природными процессами: смешением вод разного генезиса и изменением ПП. К настоящему времени значительные источники локального загрязнения нефтью открытых районов Баренцева моря отсутствуют (Иванов, 2017; Новиков, Драга-

#### НЕМИРОВСКАЯ

Алканы. Алканы, Доминирующие *н*-алканы Горизонт, см УВ, мкг/г L/H\* CPI\*\*  $i - C_{19}/i - C_{20}$ мкг/г % от УВ пики нафтены Станция 5418 Нечетные C<sub>23</sub>-C<sub>33</sub> 0 - 514.1 1.0 7.1 0.4 3.27 0.10 0.25 Станция 5422 C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub>, C<sub>31</sub> 0 - 59.0 0.8 8.9 0.3 5.80 1.31 0.22 Станция 5517 Нечетные С25-С31 0 - 58.9 1.2 13.0 0.6 1.41 0.19 0.14  $C_{17}, C_{27}, C_{29}, C_{31}$ 5 - 101.8 3.2 1.6 1.38 0.32 0.10 56.0 C<sub>17</sub>, C<sub>20</sub>, C<sub>25</sub>, C<sub>27</sub> 0.03 10 - 1517.8 0.7 3.8 0.2 1.41 0.38 Станция 5524  $C_{25}, C_{27}$ 5 - 1049.6 0.4 1.32 0.89 0.05 3.5 7.1 C<sub>25</sub>, C<sub>27</sub> 0.7 1.0 1.34 0.57 10 - 1560.5 1.1 0.86 Станция 5532  $C_{17}, C_{31}$ 0 - 537.4 2.7 7.2 0.5 0.74 1.49 0.34 C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub>, C<sub>31</sub> 5 - 1067.1 4.1 6.2 0.4 1.41 0.75 0.20 C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub>, C<sub>31</sub> 15 - 2086.7 6.2 7.1 0.3 1.59 1.26 0.15 Станция 5555 С<sub>17</sub>, нечетные С<sub>25</sub>-С<sub>31</sub> 5 - 10270.2 10.6 3.9 0.9 1.31 1.47 0.30  $C_{17}, C_{25} - C_{31}$ 10-15 103.7 0.8 0.5 1.41 1.27 0.25 0.8 С<sub>17</sub>, нечетные С<sub>25</sub>-С<sub>29</sub> 15 - 20272.2 9.3 3.4 0.72.17 1.72 0.18 С<sub>17</sub>, нечетные С<sub>25</sub>-С<sub>31</sub> 2.2 2.9 20 - 2377.5 0.3 3.38 1.07 0.09

Таблица 3. Распределение основных маркеров в составе алканов осадков на отдельных станциях

\*  $\sum (C_{14}+C_{24})/\sum (C_{25}+C_{37});$  \*\* отношение нечетных алканов к четным в высокомолекулярной области.

нов, 2017). Согласно спутниковым данным (Иванов и др., 2017), наибольшая загрязненность поверхности моря нефтяными пленками тяготеет к основным судоходным трассам: пролив Карские ворота (через о. Колгуев)–Кольский залив–порты Мурманск и Архангельск. Считается, что мелкие пятна нефти площадью около 4 км<sup>2</sup>, обнаруженные в Печерском море около платформы "Приразломная", образованы технологическими сбросами с судов обеспечения платформы; в районе терминала Варандей нефтяные пленки отсутствовали (Иванов, 2017).

Согласно нашим данным, в открытых водах Баренцева моря концентрации УВ во взвеси в 2016 г. оказались ниже, чем в предыдущие годы, где их величины в 2011 г. составили в среднем 12 мкг/л, а в октябре 2014 г. на западном шельфе — 10 мкг/л (Немировская, 2013). Пониженные концентрации как в 2016 г. (в среднем, 1.6 мкг/л), так и в 2017 г. (в среднем, 2 мкг/л), приурочены к северной части Баренцева моря, что, скорее всего, обусловлено поступлением низкопродуктивных арктических вод и удаленностью от континента (Кодрян и др., 2017; Макаревич, 2012). Кроме того, изменение площади льдов также может приводить к умень-

шению содержания УВ, образование которых активно происходит на границе лед-вода (Немировская, 2013). В последние годы, несмотря увеличение ПП и содержания растворенного ОВ, концентрации взвешенных форм ОВ уменьшились: с 58 (1998 г) до 42 мкг/л (2016 г.) (Кодрян и др., 2017). При этом количество липидов в составе взвешенного ОВ практически не изменилось и составило в разные годы: 24 и 26% от ОВ. Согласно имеющимся данным, содержание УВ в растворенной форме в поверхностных водах шельфовых акваторий в среднем 20 мкг/л; в водах Печорского моря — 30 мкг/л, в районе Штокманского месторождения – 10–20 мкг/л, по трассе Севморпути –17 мкг/л, в Печорской губе – 10 мкг/л (Ком-плексные..., 2011; Матишев и др., 1997; Морские экосистемы..., 2014; Немировская, 2001).

Низкое содержание УВ в поверхностных водах в составе взвеси (в основном 0.5-2% в пересчете на сухую массу), и зависимость их распределения и хл *a* (значения  $r_{(УВ-хл a)}$  изменялись в интервале 0.57-0.91), подтверждает биогенное происхождение УВ в центральной, восточной и северной частях Баренцева моря. Влияние антропогенных источников (трассы судов, интенсивный рыбный промысел) привело в 2017 г. к отсутствию зависимости между распределением УВ и хл *а* в южной части Баренцева моря с более высокими концентрациями УВ ( $r_{\text{УВ-хл }a} = 0.06$ , n = 8) и в восточной части Норвежского моря (r = -0.16, n = 8).

Относительно низкие концентрации УВ оказались в атлантических водах. Это в чем-то парадоксальный результат, так как ранее считалось, что основное загрязнение в Баренцево море, поступает с водами Северо-Атлантического (Норвежского) течения из Западной Европы (Ильин, 2004; Комплексные исследования..., 2011). В качестве основного источника УВ в арктических водах рассматривался дальний трансграничный перенос и выпадение атмосферных осадков, а также таяние льда как припайного, так и дрейфующего (Новиков, Драганов, 2017).

Мозаичность в распределении концентраций УВ в поверхностных водах в отдельных районах, обусловлена смешением вод разного происхождения. В частности, в 2017 г. на разрезе по 71° с.ш. конечные станции 5526-5527 располагались в зоне шельфа (рис. 2б). Здесь соленость на горизонте 5 м уменьшалась до 34.55 епс и далее до ст. 5546 сохранялась в пределах 34.6-34.8 епс (температура снижалась от 10.3°C на ст. 5526 до 8.8°C на ст. 5546), что соответствует водам Норвежского прибрежного течения. На ст. 5547 соленость вновь возрастала до 34.95 епс (температура 8.3°C), то есть этот район попадал уже в зону влияния течения Северного Мыса (Giraudeau et al., 2016). Значения температуры и солености на станциях 5516-5524 находились в пределах 7.4-9.6°С и 34.9-35.1 епс, что соответствовало водам Норвежского Атлантического течения.

При таянии льдов происходит не только освобождение принесенного ими материала, но и в краевых зонах льдов создаются благоприятные условия для развития ПП, величины, которой здесь сопоставимы с зонами апвеллингов (Мельников, Семенова, 2013). В освобождающихся в весенне-летний период от ледового покрова северных и восточных районах Баренцева моря, характеризующихся так называемым прикромочным весенним цветением, уровень ПП повышался до 540 мгС/м<sup>3</sup> в сутки. Это цветение существует весь теплый период года на относительно узкой полосе вдоль отступающей ледовой кромки. На освободившейся ото льда акватории (в неприкромочной зоне) продукция резко снижалась — до 81 мгС/м<sup>3</sup> в сутки (Макаревич, 2012). Поэтому в акватории плавучих льдов на ст. 5556 из-за резкой вспышки численности автотрофных бореальных динофлагеллят в зоне Полярного фронта возросла концентрация хл *а* (с 0.158 до 5 мкг/л) (Кравчишина и др. 2019), так же, как количество УВ в пересчете на взвесь с 4 до 10.3 мкг/мг.

Видимо такой же процесс произошел на ст. 5532. Вначале предположили, что аномальное увеличение концентраций УВ (до 92 мкг/л), взвеси и хл а в поверхностных водах на этой станции вызваны их поступлением с флюидными потоками из толщи осадков. Повышенная концентрация метана в осадках ст. 5531 (до 4140 нмоль  $\pi^{-1}$ , при обычном интервале значений -50-800 нмоль  $\pi^{-1}$ ) и в воде v дна свидетельствовала о дегазации метана из донных отложений этого района (Кравчишина и др. 2019). У западной оконечности о. Шпицберген в поверхностном слое воды на этой станции были обнаружены признаки эмиссии метана в атмосферу (до 30 нмоль  $\pi^{-1}$ ). Однако уменьшение концентраций УВ в толше волы с глубиной во взвеси на ст. 5532 и довольно низкое их содержание в поверхностном слое осадка в пересчете на сухой вес (38 мкг/г) и в составе Сорг (всего 0.19%) опровергло данное предположение. Скорее всего, таяние ледника Шпицбергена (Копелевич и др., 2017) привело к росту величины УВ здесь, что еще раз подчеркивает роль природных процессов на формирование уровней УВ.

На вертикальное содержание УВ в зоне активного поступления в Арктический бассейн теплых атлантических вод, сильное влияние оказывают смешение вод разного генезиса и, как следствие, образование пикноклина. На кромке материкового склона и в открытых районах моря в основном содержание УВ в толще воды уменьшалось (станции 5567 и 5581, рис. 3). Пикноклин действует как барьер для осаждения липосодержащего ОВ от поверхности ко дну, так называемое, "жидкое дно" (Агатова, 2017; Лисицын, 2014). Чем больше перепад плотности, тем выше степень концентрирования УВ в слое пикноклина, которое происходит не только за счет механического аккумулирования взвеси, но и при интенсивном развитии здесь микропланктона (Агатова, 2017). В 1998 г. в северной части Баренцева море в районе желоба Франц-Виктория, содержание УВ в растворенном состоянии на отдельных станциях в слое пикноклина превышало даже величину ПДК для нефтяных УВ – 50 мкг/л, а средняя по разрезу (48 мкг/л) оказалась сопоставимой с этой величиной (Немировская, 2001). Уровень УВ в слое пикноклина оказался в 3-5 раз выше, чем на поверхности, а степень концентрирования соответствовала наблюдаемой в поверхностном микрослое.

Образование нефелоидных слоев при взмучивании осадков сказывается на концентрации УВ в придонном горизонте. Обычно увеличение концентраций УВ у дна наблюдается в прибрежных районах с тонкодисперсными осадками и рассматривается как результат эрозии дна и ресуспензирования (Kennicutt, Jeffrey, 1981). Аномалия в распределении УВ в придонном горизонте на ст. 5551 и особенно на ст. 5581 (рис. 3), могут быть обусловле-

ны активной гидродинамикой придонных вод (Frey et al., 2017), способствующей взмучиванию поверхностного слоя донных осадков и образованию повышенных концентраций взвеси и УВ.

Кроме того, в придонном слое вод и в поверхностном слое донных осадков формированию уровней УВ может способствовать их поступление из осадочных пород нефтегазоносных провинций. Локальное концентрирование УВ в придонных водах – явление закономерное, особенно в акватории месторождений и в районе грязевого вулканизма, где обычно отмечаются геохимические аномалии (Гуревич, 2002; Pirli et al., 2010). Их появление связывают с неотектоникой и разломными структурами в Баренцевом море (Корнеев и др., 2008). Считается (АМАР, 2007), что это может приводить к высачиванию не только метана, но и УВ с большей массой. Балансовые расчеты показали, что в арктические моря, таким образом, попадает 79% (8360 т) от суммарного потока алканов. Необходимо отметить, что основной морской источник нефтяных УВ (0.6 млн т/год. 48%) от суммарного поступления) в Мировом океане – высачивающиеся УВ в нефтегазовых акваториях (NAS, 2003). Этот процесс идет на площади, составляющей не более 10-15% от общей площади Мирового океана, в окраинных и внутриматериковых морях, где распространены нефтегазовые бассейны. Впервые в Российской Арктике высачивание нефти описано в XVI-м столетии на банке в р. Ухта на севере Тимано-Печерского района, где были найдены смоляные комки (АМАР, 2007).

Согласно полученным данным, повышенные концентрации УВ в поверхностном слое донных осадков приурочены к южной акватории Шпицбергена, Зюйдкапскому и Медвежинскому желобам (рис. 4). Флюидные потоки и их трансформация в поверхностном слое донных осадков рассматривались в качестве основного источника УВ при исследовании донных осадков в районе Штокманской площади (Немировская, 2013, Петрова и др., 2015). Здесь в осадочной толще на фоне уменьшения содержания Сорг наблюдался рост величин УВ (Немировская, 2013). Предполагалось, что довольно низкие концентрации УВ в пересчете на сухую массу (в поверхностном слое 4.4-18.6 мкг/г; на горизонте 10-20 см - 7.8-84.6 мкг/г) и в составе С<sub>орг</sub> (в среднем ≤1%) обусловлены снижением интенсивности флюидных потоков. Необходимо учитывать, что углеводородные залежи Штокманского месторождения перекрыты непроницаемой толщей преимущественно глинистых пород (Леин и др., 2012). Разгрузки эндогенных флюидных источников оказывают влияние на распределение и состав УВ в толще донных осадков и в придонных водах.

Предполагается существование нескольких типов систем, в которых может происходить вы-

сачивание УВ из толщи осадков (Simoneit, Schoel, 1995; Spies R.V. et al., 1980). Обычно высачивается нефть с низкой температурой застывания и в ее составе обнаружены низкомолекулярные УВ (АМАР, 2007). Согласно механизму миграции, УВ могут двигаться как отдельная фаза по порам осадочных пород и оставлять геохимический след в отдельных слоях (Петрова и др., 2015). Нефть в зоне сипов легко подвергается микробному окислению, что приводит к увеличению биомассы нефтеокисляющих бактерий, и обогащению верхнего слоя осадков изотопно-тяжелым Сорг (Леин и др., 2012). Поэтому в составе алканов, наряду с алканом фитопланктона н-С<sub>17</sub>, в осадках Штокманской площади наблюдалось увеличение микробиального гомолога н-С<sub>16</sub> (Nishumura, Baker, 1986). Примечательно, что в районах предполагаемых высачиваний в составе алканов фитан доминировал над пристаном (табл. 3). Различия в составе донных осадках обуславливают изменчивость концентраций и состав УВ, на которые в основном влияют гранулометрия осадка и специфические условия осадконакопления. Поэтому в составе УВ преобладают биогенные преимущественно терригенные алканы (Немировская, 2013; Venkatesan et al., 2013).

#### ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. В поверхностных водах Баренцева моря установлены низкие концентрации УВ во взвеси (в среднем 2.8–8.3 мкг/л). В настоящее время в открытых районах Баренцева моря нефтяное за-грязнение отсутствует.

2. С переходом от осени 2016 г. к лету 2017 г. во всех исследованных районах моря произошло незначительное увеличение концентраций УВ, которое определялось гидробиологическими процессами, так как совпадало с изменением концентраций взвеси и хл а. Максимальная концентрация (92 мкг/л) установлена при таянии льда у южной оконечности Шпицбергена, а повышенные – в районах коколитофоридного цветения (до 11 мкг/л). Пониженное содержание УВ приурочено к северной части моря с низкой ПП.

3. В толще воды на распределение УВ оказывает влияние образование пикноклина, а в придонных горизонтах — нефелоидные потоки взвеси.

4. В донных осадках увеличение концентраций УВ (до 48–50 мкг/г в поверхностном слое) приурочены к зонам разломов (Медвежинскому желобу и к углистым месторождениям Шпицбергена). Разгрузки эндогенных флюидных потоков оказывают влияние на распределение и состав УВ в толще донных осадков и в придонных водах.

5. Согласно отношениям основных маркеров, в составе алканов изученных голоценовых осадках интенсивно происходят процессы трансформации УВ, что приводит к отсутствию связей их распределения с содержанием C<sub>орг</sub>.

Автор благодарен Ю.С. Глязнецовой и А.М. Титовой за отбор проб и Л.В. Деминой, Г.А. Сычковой и А.В. Храмцовой за помощь в проведении анализов.

Результаты исследований получены в рамках государственного задания (тема № 0149-2019-0007), обработка проб — за счет средств РФФИ (проект 17-05-00356), интерпретация результатов и подготовка к публикации — при поддержке программы РНФ 19-17-00234.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Агатова А.И. (2017) *Органическое вещество в морях Рос*сии. М.: ВНИРО, 257 с.

Вернадский В.И. (2001) Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. М.: Наука, 376 с.

Гуревич В.И. (2002) Современный седиментогенез и геоэкология Западно-Арктического шельфа Евразии. М.: Научн. мир, 134 с.

Иванов А.Ю., Терлеева Н.В., Евтушенко Н.В., Кучейко А.Ю., Филимонова Н.А., Кучейко А.А. (2017) Мониторинг нефтяных загрязнений Баренцева моря. Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе (3), 17-32.

Ильин Г.В., Матишов Д.Г., Касаткина Н.Е. (2004) Химическое загрязнение и накопление радионуклидов в элементах экосистемы Баренцева и Белого морей. *Комплексные исследования процессов, характеристик и ресурсов российских морей Северо-Европейского бассей*на. Апатиты: КНЦ РАН (1), 436-459.

Каминский В.Д., Супруненко О.И., Смирнов А.Н., Медведева Т.Ю., Черных А.А., Александрова А.Г. (2016) Современное ресурсное состояние и перспективы освоения минерально-сырьевой базы шельфовой области российской Арктики. *Разведка и охрана недр* (9), 136-142.

Качество морских вод по гидрохимическим показателям. Ежегодник 2015. (2016) (Под ред. Коршенко А.Н.). М.: Наука, 184 с.

Кирюхина Н.М., Кирюхина Т.А. (2013) Нефтегазогенерационный потенциал юрских отложений Баренцевоморского нефтегазоносного бассейна. Вестник Московского университета. Серия 4 Геология (1), 28-35.

Кодрян К.В., Торгунова Н.И., Агатова А.И. (2017) Растворенное и взвешенное органическое вещество в период изменчивости ледового покрова Баренцева моря. *Труды ВНИРО* **169**, 191-203.

Комплексные исследования больших морских экосистем России (2011) (Отв. ред. Матишов Г.Г.) Апатиты: КНЦ РАН, 516 с.

Копелевич О.В., Артемьев В.А., Глуховец Д.И. (2017) Оценка биогеохимических характеристик поверхностного слоя вод Баренцева моря летом 2017 г. по оптическим данным. *Геология морей и океанов*: М.: ИО РАН. (4), 87-91.

Корнеев О.Ю., Рыбалко А.Е., Федорова Н.К. (2008) Федеральный мониторинг геологической среды западно-арктического шельфа – состояние, объекты и перспектива *Материалы международной конференции*  "Нефть и газ арктического шельфа — 2008. Секция 5. Экология, мониторинг и охрана окружающей среды. Мурманск: ММБИ КНЦ РАН. 179-182.

Кравчишина М.Д., Новигатский А.Н., Саввичев А.С., Паутова Л.А., Лисицын А.П. (2019) Исследование седиментосистем Баренцева моря и Норвежско-Гренландского бассейна в 68-м рейсе научно-исследовательского судна "Академик Мстислав Келдыш". Океанология **50**(1), 167-169.

Леин А.Ю., Немировская И.А., Иванов М.В. (2012) Изотопный состав органического и карбонатного углерода поверхностных горизонтов донных отложений в районе Штокмановского месторождения и на "поле покмарков" в Баренцевом море. *ДАН* **446**(1), 67–70.

Лисицын А.П. (2014) Современные представления об осадкообразовании в океанах и морях. Океан как природный самописец взаимодействия геосфер земли. *Мировой океан* Т. 2. М.: Науч. мир, 331-571.

Макаревич И.П. (2012) Первичная продукция Баренцева моря. *Вестник МГТУ* **15**(4), 786-783.

Матишов Г.Г., Павлова Л.Г., Ильин Г.В., Щекатурина Т.Л., Миронов О.Г., Петров В.С. (1997). Химические процессы в экосистемах северных морей. Апатиты: КРНЦ, 404 с.

Морские экосистемы и сообщества в условиях современных климатических изменений (2014) (Отв. ред. Матишов Г.Г.). СПб.: Реноме, 456 с.

Мельников И.А., Семенова Т.Н. (2013) Характеристика криобиологической фауны современного морского ледяного покрова центрального арктического бассейна. *Проблемы Арктики и Антарктики* **98**(4), 14-25.

Немировская И.А. (2001) Углеводороды высоких широт Баренцева моря. *Геохимия* (9), 997-1005.

Немировская И.А. (2013) Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М.: Научн. мир, 432 с.

Немировская И.А. (2017) Осадочное вещество и органические соединения в аэрозолях и в поверхностных водах на трансатлантическом разрезе. *Геохимия* (4), 344-357.

Nemirovskaya I.A. (2017) Sedimentary Matter and Organic Compounds in the Aerosols and Surface Waters along the Transatlantic Section. *Geochem. Int.* **55**(4), 367-379.

Новиков М.А., Драганов Д.М. (2017) Пространственное распределение показателей загрязнения водных масс Баренцева моря. *Водные ресурсы* **44** (5), 583-589.

Петрова В.И., Батова Г.И., Куршева А.В., Литвиненко И.В., Моргунова И.П. (2015) Углеводороды в донных осадках Штокмановской площади — распределение, генезис, временные тренды. *Нефтегазовая геология. Теория и практика* 3. http://dx.dol org/10.173.53/ 2070-5379/35 2015

AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme) (2007). *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, 87 p.

Arrigo K.R., van Dijken G.L. (2015). Continued increases in Arctic Ocean primary production. *Progr. Oceanog.* **136**, 60-70.

Barents Sea Ecoregion-Ecosystem overview (2016). ICES Advice, 12 p.

Blumer M., Ehrhardt M., Jones J. (1973). The environmental fate of stranded crude oil. *Deep-Sea Res.* **20**, 239-259.

Dalpadado P., Ingvaldsen R.B., Stige L.C., Bogstad B., Knutsen T., Ottersen G., Ellertsen B. (2012). Climate effects on Barents Sea ecosystem dynamics ICES. *J. Mar. Sci.* **69**(7), 1303-1316.

Frey D.I., Novigatsky A.N., Kravchishina M.D., Morozov E.G. Water structure and currents in the Bear Island Trough in July–August 2017 (2017). *Rus. J. Earth Sci.* (17). ES3003. 1-5.

Giraudeau J., Hulot V., Hanquiez V., Devaux L., Howa H., Garlan Th. (2016) A survey of the summer coccolithophore community in the Western Barents Sea. *J. Mar. System* **158**(1), 93-105.

Kennicutt M.C., Jeffrey S. (1981) Chemical and GH-MScharacterization of marine dissolved lipids. *Mar. Chem.* **10**(5), 367-387

Koenigk T., Brodeau L. (2014) Ocean heat transport into the Arctic in the twentieth and twenty-first century in EC-Earth. *Clim. Dyn.* 42(11–12), 3101-3120.

NAS (National Academy of Sciences) (2003) *Oil in the Sea III: Inputs, Fates, and Effects.* Washington, D.C.: NRC, 265 p.

Nishumura M., Baker E.W. (1985) Possible origin of n-alkanes with remarkable even-to-odd predominance in recent marine sediments. *Geochim. Cosmochim Acta.* **50**(2), 299-305.

Pirly M., Schweitzer J., Ottemöller L. Raeesi M., Mjelde R., Atakan K., Guterch A., Gibbons S. J., Paulsen B., Dębski W, Wiejacz P., Kvaernal T. (2010) Preliminary Analysis of the 21 February 2008, Svalbard (Norway), Seismic Sequence. *Seism. Res. Let.* **81**(1), 63-75.

Simoneit B., Schoel M. (1995). Carbone isotope systematic of individual hydrocarbons in Hydrotermal petroleums from the Guaymas Basin Gulf of California. *Org. Geochem.* **23**(9), 857–863.

Spies R.V., Davis P.H., Stuermer D.H. (1980) Ecology of a submarine petroleum seep off the California coast. *Mar. Envir. Pol.* **1**(2), 229-263.

Venkatesan M.I., Naidu A.S., Blanchard A.L., Misra D., Kelley J.J. (2013). Historical changes in trace metals and hydrocarbons in nearshore sediments, Alaskan Beaufort Sea, prior and subsequent to petroleum-related industrial development: Part II. Hydrocarbons. *Mar. Pol. Bul.* **77**(1), 147-164.