

ГЛАВА 10. ГЕОЭКОЛОГИЯ И ЗАГРЯЗНЕНИЕ

10.1. Углеводороды в водной толще и донных осадках Баренцева моря

И.А. Немировская, А.М. Титова, А.В. Храмова

Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва

Исследованы углеводороды (УВ) в воде, взвеси и донных осадках Баренцева моря по материалам экспедиций на НИС «Академик Мстислав Келдыш» (2016–2019 гг.). Показано, что в настоящее время в открытых районах Баренцева моря нефтяное загрязнение отсутствует. В поверхностных водах произошло увеличение концентраций УВ в 2019 г. (в среднем 23 мкг/л) по сравнению с осенью 2016 г. (3 мкг/л), вызванное, скорее всего, изменением биохимического состава органического вещества (возможно под влиянием таяния 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 распределении УВ и $C_{\text{орг}}$.

Исследованы углеводороды (УВ) в воде, взвеси и донных осадках Баренцева моря по материалам экспедиций на НИС «Академик Мстислав Келдыш» (2016–2019 гг.). Показано, что в настоящее время в открытых районах Баренцева моря нефтяное загрязнение отсутствует. В поверхностных водах произошло увеличение концентраций УВ в 2019 г. (в среднем 23 мкг/л) по сравнению с осенью 2016 г. (3 мкг/л), вызванное, скорее всего, изменением биохимического состава органического вещества (возможно под влиянием таяния 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 распределении УВ и $C_{\text{орг}}$.

Ключевые слова: углеводороды, липиды, органический углерод, донные осадки, загрязнение, нефть, полиароматические углеводороды.

DOI: 10.29006/978-5-6045110-0-8/(35)

ВВЕДЕНИЕ

Исследование углеводородов (УВ) в экосистеме арктических морей имеет приоритетное значение в связи с увеличивающейся морской добычей нефти на арктическом шельфе. Континентальный шельф России обладает огромными нефтегазовыми ресурсами, существенно превышающими 100 млрд т нефтяного эквивалента (н.э.) [Каминский и др., 2016]. При этом доминирующая часть извлекаемых ресурсов УВ приурочена к недрам арктических морей: Карского и Баренцева с Печорским (рис. 10.1.1). Поэтому определяющую роль в поддержании нефтегазового потенциала РФ будет играть арктический шельф.

Согласно Энергетической стратегии, добыча нефти на шельфе России к 2030 г. должна возрасти до 33 млн т/год, в том числе в арктическом секторе – до 17 млн т/год, т. е. в 17 раз. На акватории Баренцева моря к настоящему времени открыто одиннадцать месторождений нефти и газа [Глобальная..., 2007], которые уже начали разрабатывать, а на рыбном промысле в Баренцевом море постоянно находится около 200 судов российских рыбодобывающих компаний [Бамбуляк, Францен, 2009]. Увеличение объемов добычи, производства и транспортировки нефтепро-

дуктов должно приводить к возрастающей антропогенной нагрузке на окружающую среду. В частности, введение в строй ледостойкой морской нефтедобывающей платформы «Приразломная» и связанных с этим маршрутов транспортировки нефти также должно сказаться на экологической ситуации этого района моря. Поэтому актуальность исследования углеводородов (УВ) в экосистеме арктических морей не вызывает сомнений.

При изучении УВ важно учитывать природный углеводородный фон, который возникает вследствие естественной жизнедеятельности фитопланктона и высачивания УВ из осадочной толщи, так как УВ – постоянные компоненты органического вещества (ОВ) [Вернадский, 2001].

Баренцево море считается самым продуктивным из шельфовых арктических морей с величиной первичной продукции (ПП) 44 г С/(м²·год) [Макаревич, 2012]. Высокую продуктивность моря определяет смешение относительно тёплых атлантических вод с холодными арктическими, что приводит к формированию Полярного фронта и подъёму богатых биогенными элементами глубинных вод [Barents Sea..., 2016] (рис. 10.1.2).

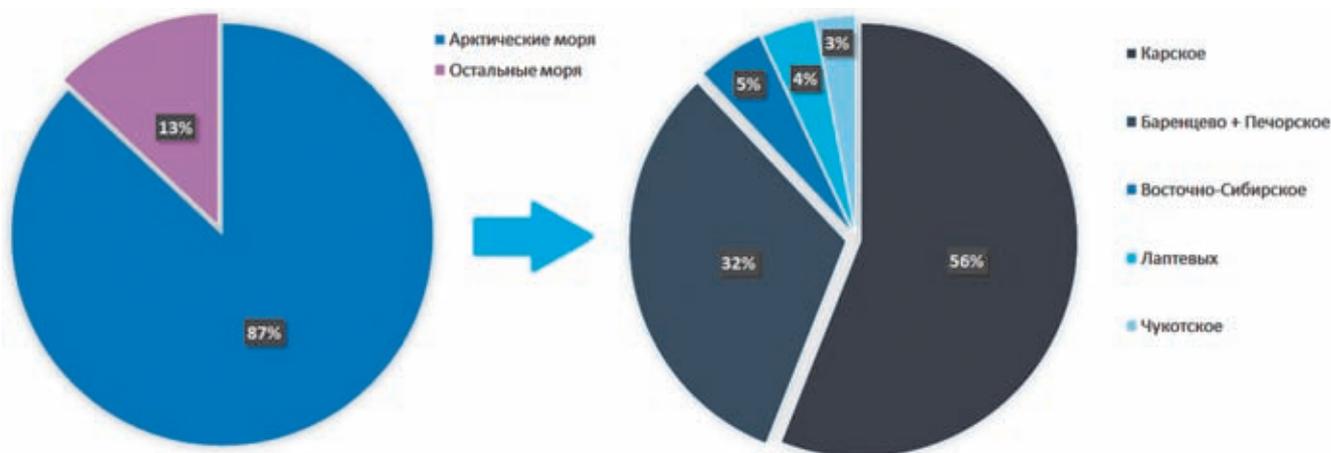


Рис. 10.1.1. Доля арктических морей в начальных суммарных ресурсах углеводородов шельфов РФ [Каминский и др., 2016]

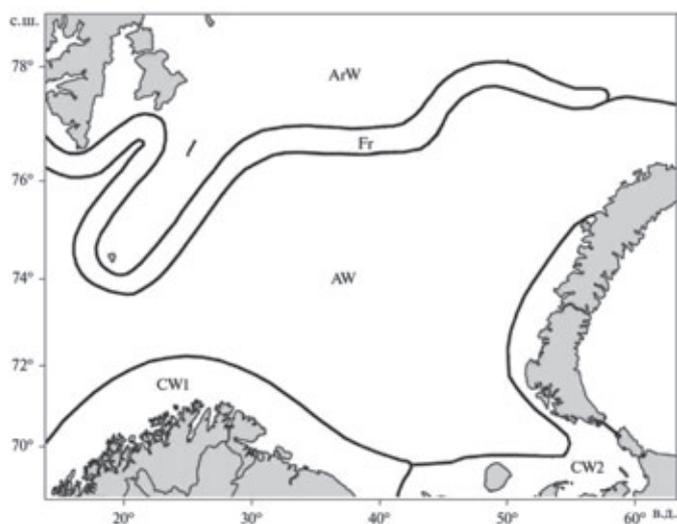


Рис. 10.1.2. Схема границ водных масс Баренцева моря. AW – атлантические и собственно баренцевоморские воды, ArW – арктические воды, Fr – фронтальные воды, CW1 – мурманские и собственно норвежские воды, CW2 – восточные прибрежные воды

В условиях меняющегося климата в последние годы в экосистеме моря произошли значительные изменения, так как увеличилось влияние атлантических вод. В результате существенно сократилась площадь многолетних льдов, и произошло освобождение шельфа от зимнего льда, а ПП фитопланктона возросла в среднем на 28% [Аксенов, Иванов, 2018; Макаревич, 2012; Matishov et al., 2012].

Проведенное ранее исследование УВ показало, что в открытых водах моря их содержание изменялось в интервале от 0 до 1130 мкг/л, а распределение носило мозаичный характер [Химические процессы..., 1997]. Ареалы более высоких концентраций расположены в южной части, в области фронтальной, полярной зоны, а также в районах интенсивного рыбного про-

мысла и судоходства. Однако наблюдения экстремально высоких концентраций были единичными в локальных участках акватории.

В прибрежные районы Баренцева моря антропогенное загрязнение в основном поступает при выносе из губ и заливов, куда сбрасывают промышленные и муниципальные сточные воды от предприятий и коммунальных организаций Мурманской области. Кроме того, возможен перенос загрязняющих веществ морскими течениями из сопредельных морей. В Кольский залив осуществляется сброс производственных и хозяйственно-бытовых сточных вод флотов и береговых предприятий различных ведомств, расположенных на его берегах [Качество..., 2019]. Основными сбрасывающими сточные воды предприятиями являются: ГОУП «Мурманскводоканал», МУП «Североморскводоканал», АО «Главное управление жилищно-коммунального хозяйства», ОАО «Мурманский морской рыбный порт». Кольский залив – рыбохозяйственный водоем высшей категории и характеризуется высоким уровнем загрязнения. Это закономерный результат непрекращающегося сброса в него неочищенных сточных вод. В водах и донных отложениях залива постоянно отмечается повышенное содержание нефтепродуктов, фенолов и тяжелых металлов.

Дополнительным источником поступления ЗВ является индустриальная деятельность непосредственно на морских акваториях, включая морской транспорт, разработку месторождений, захоронение (дампинг), прямой сброс, аварийные ситуации. В настоящее время вследствие предполагаемого освоения нефтяных месторождений в Баренцевом и Карском морях может существенно увеличиться поступление нефтепродуктов как при эксплуатации месторождений, так и в процессе их транспортиров-

ки и перегрузки. Для северных морей разработка нефтяных месторождений представляет особую опасность, что связано с низкими темпами химического, биохимического и микробиологического окисления нефтепродуктов вследствие низких температур воды и воздуха. Содержание УВ в торговом порту г. Мурманска в течение 2018 г. изменялось в диапазоне от 22 до 146 мкг/л (максимальное значение отмечено в июле и составляет 2.9 ПДК, что в 1.5 раза выше прошлогоднего максимального значения). Среднее за год содержание УВ составило 95 мкг/л, что выше прошлогоднего в 1.5 раза и составляет 1.9 ПДК. По индексу загрязненности вод (ИЗВ = 1.07) качество вод в районе водопоста в торговом порту Мурманска несколько ухудшилось по сравнению с уровнем 2017 г. (0.93) и оценивалось III классом, «умеренно загрязненные» [Качество..., 2019].

Содержание *n*-алканов изменялось в диапазоне 1.1–90.0 мкг/л, но в большинстве проб в более узком диапазоне – 1.1–20.0 мкг/л [Ильин и др., 2004]. Лишь в локальных участках их концентрации достигали 20–50 мкг/л [Плотицына и др., 2002]. В общей сумме *n*-алканов доминировали соединения растительного и бактериального происхождения (C20–C25), составляющие до 30–33% от суммы.

Низкомолекулярные алканы C12–C22 преобладали в районе Мурманского мелководья, где в прибрежной зоне их максимум приурочен к C10–C12 и C14–C17. Для прибрежной зоны в целом и для вод Мотовского залива характерны высокие значения отношений изопреноидов (пристан/фитан – Pr/Ph) и низкие значения индекса нечетности (CPI), что отличает УВ нефтяного происхождения [Ильин и др., 2004].

Содержание алифатических УВ в водах залива Гренфьорд (пос. Баренцбург, Шпицберген) весной находилось в пределах от 4.9 до 46.0 мкг/л с максимумом в районе водозабора [Качество..., 2016].

Суммарная концентрация ПАУ в воде южной части моря изменялась в интервале от 12 до 79 нг/л [Ильин и др., 2004]. Из 14 анализируемых соединений надежно определены лишь пирен, фенантрен, флуорен, флуорантен. Другие ПАУ находились в следовых количествах или в концентрациях ниже порога чувствительности метода, в том числе бенз(а)пирен. Исходя из этих данных, можно предположить, что в распределении ПАУ на акватории открытых частей моря основная роль принадлежит атмосферным выпадениям. Концентрация ПАУ существенно увеличивалась в прибрежных районах, по данным 2001 г. до 79 нг/л [Плотицына и др., 2002]. В воде Печорского моря содержание ПАУ изменялось в интервале 15–67 нг/л. По направлению к берегу оно увеличивалось в придонном слое до 420–500 нг/л [Иванов, 2002].

Концентрирование ПАУ (в растворенной форме) происходило в слое пикноклина, где их содержание достигало 90 нг/л, что в 2–3 раза выше, чем на поверхности. В придонных горизонтах ПАУ обнаружены в следовых количествах. Основу ПАУ составлял фенантрен (до 90% от ΣПАУ), бенз(а)пирен идентифицирован лишь в отдельных случаях [Немировская, 2004].

В районе Шпицбергена из 16 контролируемых ПАУ в весенний период в морских водах залива Гренфьорд были обнаружены только нафталин (с максимумом 41.5 нг/л) и фенантрен (максимум 39.9 нг/л) [Качество..., 2019]. Содержание остальных соединений находилось ниже предела обнаружения. В августе было обнаружено 4 арена с максимальными концентрациями: нафталин (79.0 нг/л), аценафтен (6.5 нг/л), фенантрен (12.4 нг/л) и антрацен (4.1 нг/л). В морской взвеси в конце лета сумма идентифицированных ПАУ находилась в интервале от 31.7 до 97.55 нг/мг взвеси. Концентрация большинства групп загрязняющих веществ была характерной для прибрежных районов арктических морей со средним или незначительным воздействием на морскую акваторию береговых источников загрязнения. Качество вод залива Гренфьорд в 2018 г. можно оценить как хорошее, поскольку расчет комплексного индекса ИЗВ для обследованной акватории, выполненный с использованием максимальных превышений ПДК для растворенного кислорода, значения БПК, концентрации меди и никеля, позволил оценить воды в период летней съемки в среднем как «умеренно загрязненные» и отнести к III классу качества, а на отдельных участках воды оценивались как «чистые» (II класс качества). Однако следует отметить, что начиная с 2016 г., наблюдается тенденция к увеличению степени загрязнения вод залива Гренфьорд [Качество..., 2019].

В донных осадках открытых районов моря концентрации алифатических УВ изменялись в интервале от следовых величин до 80 мкг/г сухого осадка [Химические процессы..., 1997; Ильин и др., 2004]. Их распределение мозаично, наиболее высокие концентрации отмечены не только в осадках прибрежной зоны, но и Центрального желоба. Антропогенные поступления имели подчиненное значение. Такое распределение УВ в осадках определяется гидродинамическими и литологическими факторами.

Более высокие уровни УВ характерны для устьевых участков Кольского и Мотовского заливов – 500–700 мкг/г. В кутовой области Мотовского залива осадки содержали до 600×10^3 мкг/г УВ [Доклад о состоянии..., 2003]. За пределами хозяйственно используемых участков прибрежной зоны содержание УВ снижалось.

В осадках губ Терiberской, Ура, Печенга концентрации УВ увеличены (90–120 мкг/г сухого осадка) по сравнению с осадками открытых районов, но меньше, чем в прибрежных районах интенсивного хозяйственного использования Мотовского и Кольского заливов [Химические процессы..., 1997; Ильин и др., 2004].

Структурный состав алканов в донных осадках шире, чем в водной среде. Преобладали низкомолекулярные алканы $n-C_{10}-C_{14}$, которые были обнаружены практически на всей акватории моря. Суммарное содержание алканов в прибрежных районах значительно выше, по сравнению с открытыми акваториями моря. Наиболее неравномерно их распределение происходило в области склонов Мурманского мелководья. В составе алканов осадков прибрежной зоны доля легких гомологов $n-C_{12}-C_{17}$ повышена (25%) по сравнению с осадками открытых частей моря, где возрастает доля высокомолекулярных соединений $C_{25}-C_{28}$ (до 11%), связанных с наземными биоценозами и липидами морских водорослей (макрофитов). Низкие величины индекса нечетности ($СРІ < 1$) указывают на нефтяной генезис УВ. Приуроченность низкомолекулярных алканов $C_{12}-C_{22}$ к локальным участкам дна и низкие величины $СРІ$ могут свидетельствовать о нефтяном происхождении УВ, предположительно поступающих из осадочной толщи [Ильин и др., 2004].

В осадках губ Кольского залива доминировали две группы алканов: $n-C_{12}-C_{17}$ и $n-C_{18}-C_{24}$ (соответственно 30 и 45% от общего количества). В период интенсивного развития микроводорослей отмечалось увеличение концентрации биогенных алканов $n-C_{20-21}$ и $n-C_{25}-C_{26}$, что подтверждают также величины индекса нечетности ($СРІ > 1$) [Ильин и др., 2004].

Композиционный состав ПАУ в донных отложениях также имел качественные различия в сравнении с водной средой. Суммарное содержание ПАУ (20–400 нг/г сухого осадка) распределено в осадках мозаично, но максимальная концентрация определена в осадках Центрального желоба в зоне гидрофронта теплых течений [Ильин и др., 2004].

На всей акватории в составе ПАУ преобладали пирогенные структуры – пирен, бензо- и дибензоантрацены, флуорантен. Концентрация бенз(а)пирена варьировала от следовых значений до 14 нг/г. Максимальный уровень его накопления приурочен к отложениям фронтальных зон. Незначительную долю в композиционном составе на всех участках дна составила группа типично нефтяных ПАУ, представленных нафталином, антраценом и инденом [Научно-методические..., 1997; Ильин и др., 2004].

В прибрежных осадках и особенно хозяйственно освоенных зон преобладающими соединениями являлись нафталин, антрацен, флуорантен и фенантрен. В восточных районах прибрежной зоны концентрация ПАУ варьировала от 5 до 76 нг/г сухого осадка. Основу ПАУ составляли нафталин и флуорантен – соединения преимущественно нефтяного и антропогенного генезиса. Концентрация бенз(а)пирена (БП) была низкой – от 0.0 до 5.2 нг/г сухого осадка.

Вблизи устья Кольского залива состав ПАУ расширялся. Доминировали фенантрен, нафталин и флуорантен. Концентрация БП оставалась низкой и изменялась в интервале 0.6–2.6 нг/г, а в Мотовском заливе – 1.7–2.8 нг/г сухого осадка при содержании Σ ПАУ от 7 до 147 нг/г [Научно-методические..., 1997]. В западном секторе прибрежной зоны, в Варангер-фьорде, осадки характеризовались относительно низкими концентрациями ПАУ – от 0.0 до 34 нг/г сухого вещества [Environmental..., 2003]. Основными аренами в составе ПАУ осадков российского побережья оказались соединения нефтяного генезиса – нафталин и его гомологи, указывающие на долговременное антропогенное воздействие на прибрежную зону [Ильин и др., 2004].

В осадках Печорского моря были обнаружены нафталин (3.4–33.2 нг/г сухого осадка), 2-метилнафталин (2–7.2 нг/г сухого осадка), флуорен (1.4–9.2 нг/г сухого осадка), фенантрен (0.6–1.1 нг/г), бенз(а)антрацен (0.1–0.3 нг/г сухого осадка), бенз(б)флуорантен (0.2–0.4 нг/г сухого осадка). На участках нефтегазовых месторождений суммарная концентрация ПАУ возрастала до 75–80 нг/г сухого осадка [Научно-методические..., 1997].

Наиболее высокие концентрации ПАУ приурочены к осадкам губы Печенга: от 430 до 2060 нг/г. Напротив, в осадках губы Малая Волоковая, не испытывающей антропогенного воздействия, содержание ПАУ снижалось до 124 нг/г [Environmental..., 2003]. В их составе идентифицированы 18 полиаренов. Доминировали, как и везде в побережье, нафталины и флуорантен. В отличие от других районов в губе Печенга значительна доля природных ПАУ – фенантрена, хризена и перилена (до 17%). В этом районе увеличилась концентрация БП, которая колебалась в интервале от 13 до 59 нг/г. В губе Малая Волоковая доля типично нефтяных соединений (нафталинов) снижена до 3–4%. На фоне общего уменьшения концентраций ПАУ содержание БП в осадках этой губы не превышало 1 нг/г сухого осадка [Матишов и др., 2000].

Для донных отложений открытых районов моря характерно распространение природных ПАУ хризена и фенантрена – метаморфизованных циклических биогенных УВ наземного и морского генезиса

[Ровинский и др., 1988]. Некоторые ПАУ – флуорен, бенз(g,h,i)перилен, дибенз(a,h)антрацен, антрацен, аценафтен, бенз(a)антрацен имеют ограниченное распространение в осадках и обнаружены лишь на некоторых локальных участках.

В 1996–1997 гг. было проведено изучение ПАУ в осадках прибрежных районов Норвегии и в Кольском заливе [Jorgensen et al., 2000; Dahle et al., 2008, 2006]. Пробы были собраны в потенциально загрязненных районах (рис. 10.1.3).

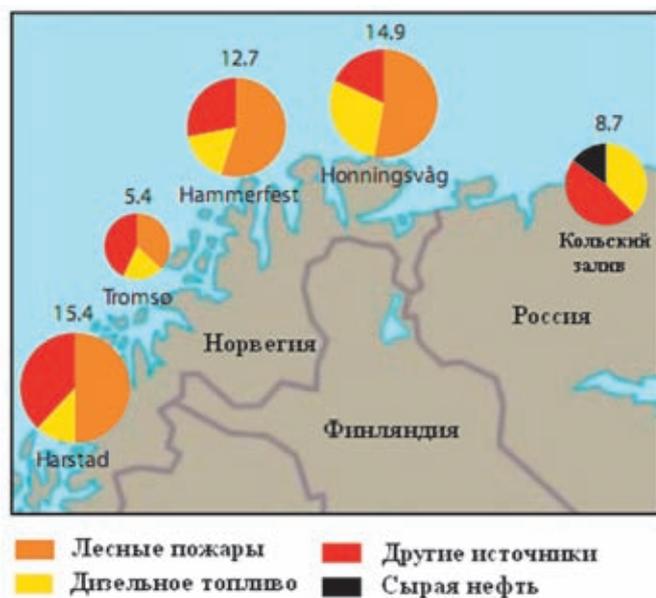


Рис. 10.1.3. Соотношение различных источников в составе ПАУ (мг/кг сухого веса) в донных отложениях припортовых районов Баренцева моря [Dahle et al., 2006]

Минимальная концентрация ПАУ приурочена к акватории п. Тромсе – 5.4 нг/г, а максимальная – у п. Харштад – 15.4 нг/г (табл. 10.1.1). В Кольском заливе содержание ПАУ оказалось сравнительно невысоким – 8.7 нг/г; однако в этом районе пробы были собраны в 25 км от Мурманска. Пирогенные ПАУ доминировали в осадках на севере Норвегии. Доля пирена, флуорантена и бензфлуорантена в среднем составляла 26%. Однако индекс загрязненности (FFPI) был значительно ниже, чем в Кольском заливе (табл. 10.1.1), где преобладали метилированные гомологи. Обогащение состава ПАУ менее стабильными полиаренами характерно для осадков норвежского района. Соотношение между петрогенными и пирогенными источниками свидетельствовало о том, что в этих районах не происходили природные высачивания нефти.

Обогащение состава полиаренов осадков прибрежных районов Норвегии менее стабильными со-

единениями, видимо, возникало из-за сходства в источниках ПАУ, среди которых преобладали продукты лесных пожаров (рис. 10.1.3). В осадках из Кольского залива доминирующими оказались полиарены сырой нефти и дизельного топлива, характерные для судоходных районов.

Результаты определения концентраций ПАУ в донных осадках открытых районов Баренцева моря в 2001–2005 гг. приведены на рис. 10.1.4 [АМАР, 2007; Savinov et al., 2006; Boitsov et al., 2007]. Эти данные близки к результатам анализа ПАУ в 1990 г. На основании концентраций и состава ПАУ было выделено 5 географических районов: северо-западная часть, которая разделяется на 2 области – прибрежный район Шпицбергена и желоб о. Медвежьего, юго-западная, юго-восточная и северо-восточная части моря [Dahle et al., 2008].

В осадках прибрежного района Шпицбергена в составе ПАУ доминировали алкилированные гомологи нафталина и фенантрена (рис. 10.1.5). Сравнительные исследования отложений этой области предполагают в качестве источника полиаренов эрозию углистых отложений западной части Шпицбергена [Dahle et al., 2006]. Высокие концентрации пирогенных ПАУ обусловлены их естественным образованием в низкотемпературных процессах. Статистически значимые различия в концентрациях и в составе ПАУ в осадках, отобранных в 1991–1998 и 2001–2005 гг., отсутствовали [Dahle et al., 2006].

В глубоководной части района о. Медвежьего (400–500 м), находящейся под влиянием вод Атлантического течения, содержание ПАУ в 2001–2003 гг. составило 900–2200 нг/г. Столь высокие концентрации ПАУ и их состав (преобладание трех кольчатых гомологов) указывали на генетическую связь с угленосными отложениями Шпицбергена. Более высокие концентрации пирогенных полиаренов установлены в отложениях о. Медвежьего [АМАР, 2007].

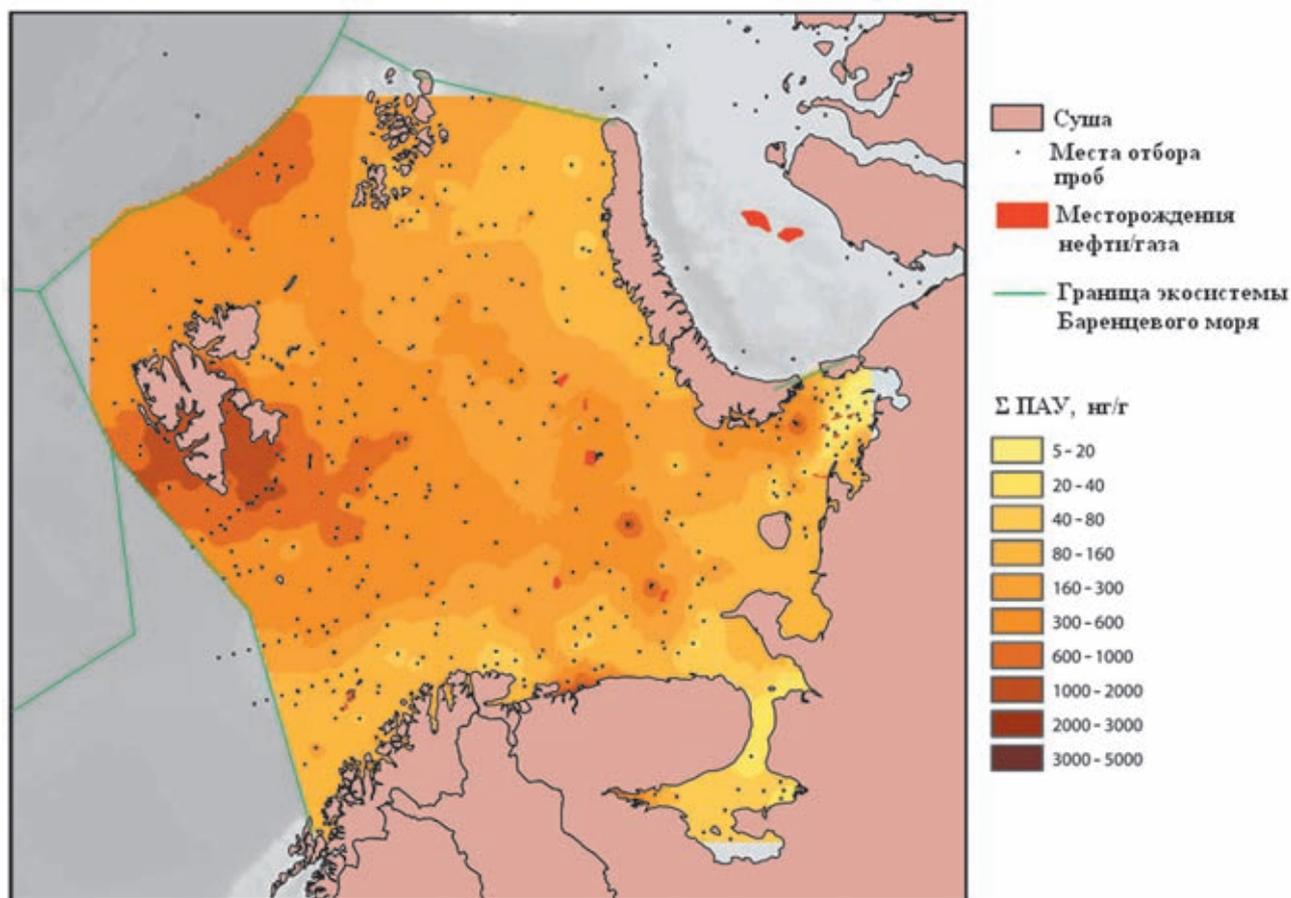
В юго-западной части Баренцева моря концентрации ПАУ изменялись в интервале 27–467 нг/г. В их составе доминировали пирогенные соединения: бензфлуорантен, индопирен и бензперилен, что указывало на высокотемпературные процессы образования полиаренов. По сравнению с 1991–1998 гг., в осадках, отобранных в 2001–2005 гг., увеличилось количество 2–3-кольчатых ПАУ, имеющих нефтяной генезис, что может быть обусловлено поступлением загрязнений с ростом транспортировки нефти в этих водах.

В юго-восточной части Баренцева моря в 2003 г. концентрации ПАУ изменялись в диапазоне 137–861 нг/г. Количество пирогенных соединений здесь было выше, чем в осадках других районов моря, и возросло в 2003 г. по сравнению с 1991–1998 гг.

Таблица 10.1.1. Содержание и состав ПАУ в донных осадках припортовых районов Норвегии и в Кольском заливе [АМАР, 2007]

Параметры ПАУ	Харстед	Тромсе	Хаммерфест	Хоннисваг	Кольский залив
Количество проб	13	18	9	7	3
Концентрация ПАУ, мг/кг сухого веса					
ΣПАУ*	15.4	5.4	12.7	14.9	8.7
Σспирог. ПАУ	9.9	3.1	7.6	7.5	2.8
NPD	4.8	1.9	4.4	6.6	5.5
FFPI, %	25	30	28	38	51
ΣТВQ	1.41	0.48	1.01	0.84	0.20
Соотношение маркеров					
ФЛ/202	0.55	0.52	0.55	0.55	0.52
ИНД/276	0.53	0.51	0.49	0.52	–

Примечание. *ΣПАУ – сумма нафталина, фенантрена, дибензтиофена и их алкилированных гомологов, аценафтена, аценафтилена, флуорена, флуорантена, пирена, бенз(а)пирена, хризенабенз(б-к)флуорантена, бенз(е)пирена, перилена, бенз(ghi)перилена, индено(1,2,3-сd)пирена, дибенз(ah)антрацена; Σспирог. ПАУ – полиаренов 4–5 – кольчатых за исключением перилена; NPD – сумма нафталина, фенантрена, дибензтиофена и их алкилированных гомологов; ΣТВQ – сумма токсичных полиаренов в эквиваленте бенз(а)пирена; ФЛ/202 – флуорантен/флуорантен+пирен; ИНД/276 – индено(1,2,3-сd)пирен/индено(1,2,3-сd)пирен+бенз(ghi)перилен.

**Рис. 10.1.4.** Распределение концентраций ПАУ в поверхностном слое донных осадков в 2001–2005 гг. [АМАР, 2007]

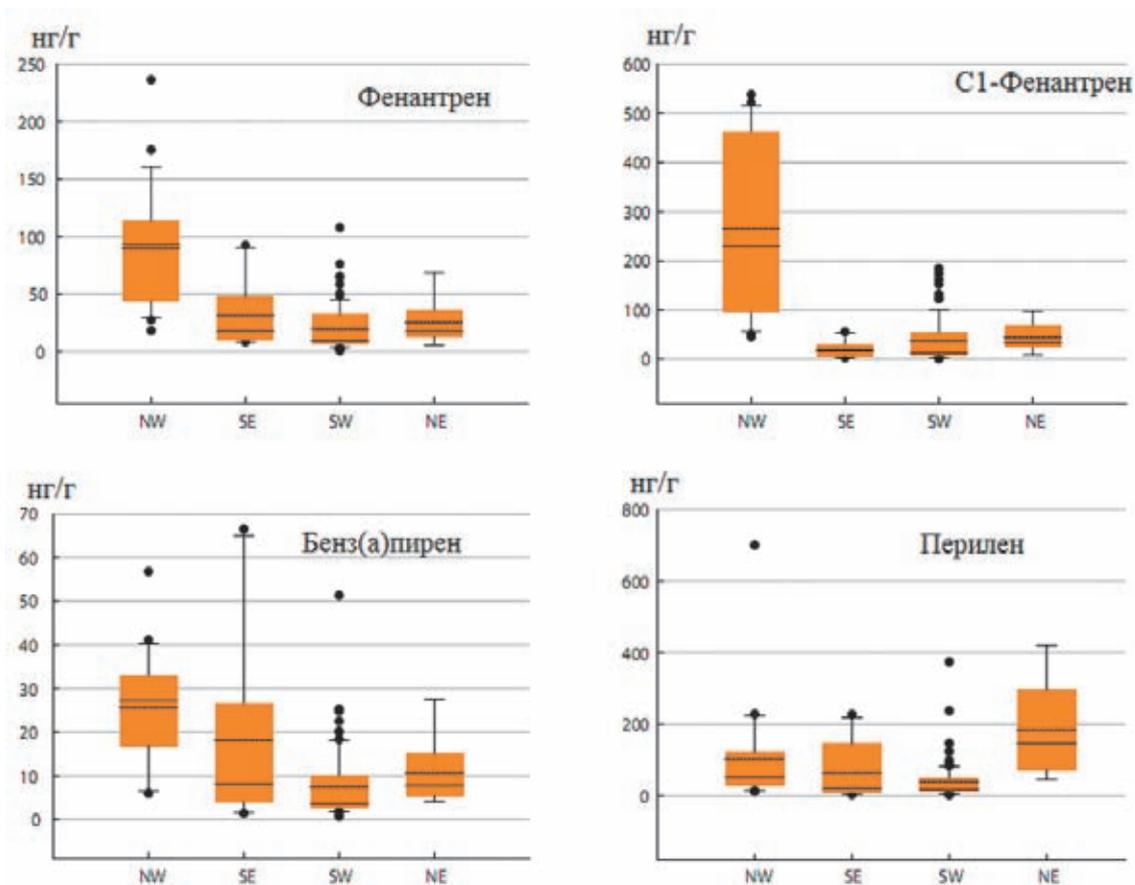


Рис. 10.1.5. Распределение доминирующих полиаренов в поверхностном слое (0–2 см) различных районов Баренцева моря в 2001–2005 гг. [АМАР, 2007]

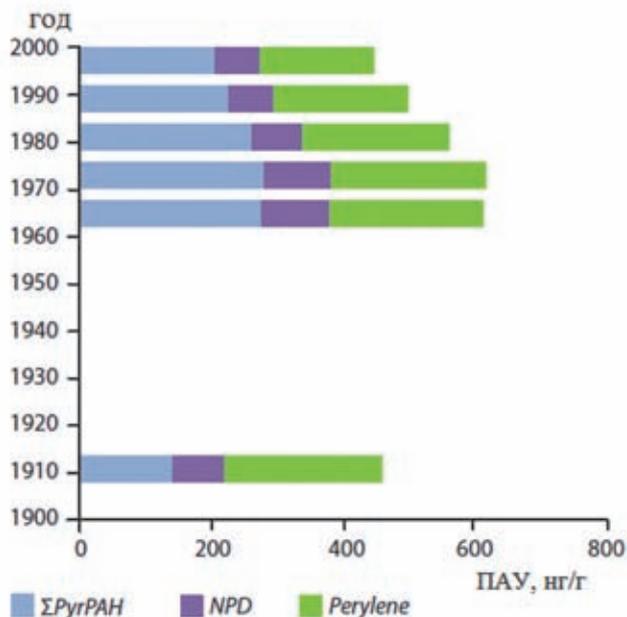


Рис. 10.1.6. Вертикальный профиль ПАУ в осадке северо-западной части Баренцева моря:

$\Sigma Pyг$ – сумма 3–4-кольчатых ПАУ, за исключением перилена, ΣNPD – сумма нафталина, фенантрена, дибензтиофена и их алкилированных гомологов, Perylene – перилен

В северо-восточную часть Баренцева моря поступают как атлантические, так и арктические воды. В 2003 г. суммарные концентрации ПАУ в осадках колебались от 406 до 1136 нг/г; в их составе доминировали перилен и бензфлуорантены. Высокие концентрации перилена могут указывать на слабую преобразованность исходного ОВ в восстановленных условиях.

В районе влияния атлантических вод на глубине 500 м (74°58.0' с. ш., 46°59.8' в. д.) [Dahle et al., 2008], в составе ПАУ в осадочной толще доминировали 2–3-кольчатые полиарены (рис. 10.1.6), которые указывали на выветренные продукты углеродных пластов Шпицбергена. Несмотря на то, что в современных осадках содержание ПАУ увеличилось (с максимумом в 1970 г.), их состав практически не изменился с 1910 г.

В 2009 г. был проведен мониторинг стойких органических загрязняющих веществ в пробах донных осадков и биоты, отобранных в западной части Баренцева моря, в отдельных районах Печорского и Белого морей (рис. 10.1.7) [Monitoring..., 2011].

Концентрации ПАУ ($\Sigma 16 PAУ$ из списка ЕРА) колебались от 10.9 до 52.5 нг/г (1924–4931 нг/С_{орг}). В со-

ответствии с классификацией [Monitoring..., 2011], определенные концентрации могут быть отнесены к фоновому уровню (класс I) загрязнения. В сравнении

с Белым морем их средние уровни в осадках Баренцева и, особенно, Печорского морей были значительно ниже, чем в осадках Белого моря (табл. 10.1.2).

Таблица 10.1.2. Средние концентрации $\Sigma 16$ ПАУ в поверхностном слое донных осадков [Monitoring..., 2011]

Море	Среднее $\Sigma 16$ ПАУ, нг/г	мкг/г $C_{орг}$
Печорское	15	1.7
Баренцево	165	11.7
Белое	202	2.5

Работы по изучению УВ были продолжены в 67

(август–сентябрь 2016 г.), 68 (июль–август 2017 г.) и 75 (май–июнь 2019 г.) рейсах НИС «Академик Мстислав Келдыш», где было отобрано 250 проб взеси и 197 проб донных осадков. Местоположение станций в 67 и 68 рейсах приведено на рис. 10.1.8.



Рис. 10.1.7. Содержание ПАУ в поверхностном слое донных осадков в Баренцевом и Белом морях в 2009 г.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Отбор проб производили пластиковыми батометрами (система Розетта) на гидрологических станциях. Взвесь для изучения органических соединений (ОС): липидов, УВ, $C_{орг}$, хлорофилла-а (*Chl-a*) выделяли фильтрацией при 0.2 атм на предварительно прокаленные при 450°C стекловолоконистые фильтры GF/F (0.7 мкм), а для изучения взвеси – на предварительно отмытые соляной кислотой и взвешенные ядерные фильтры (0.45 мкм).

Липиды экстрагировали метиленхлоридом на ультразвуковой бане «Сапфир» при температуре 30°C. Концентрацию липидов (до колоночной хроматографии на силикагеле) и алифатических УВ (после коло-

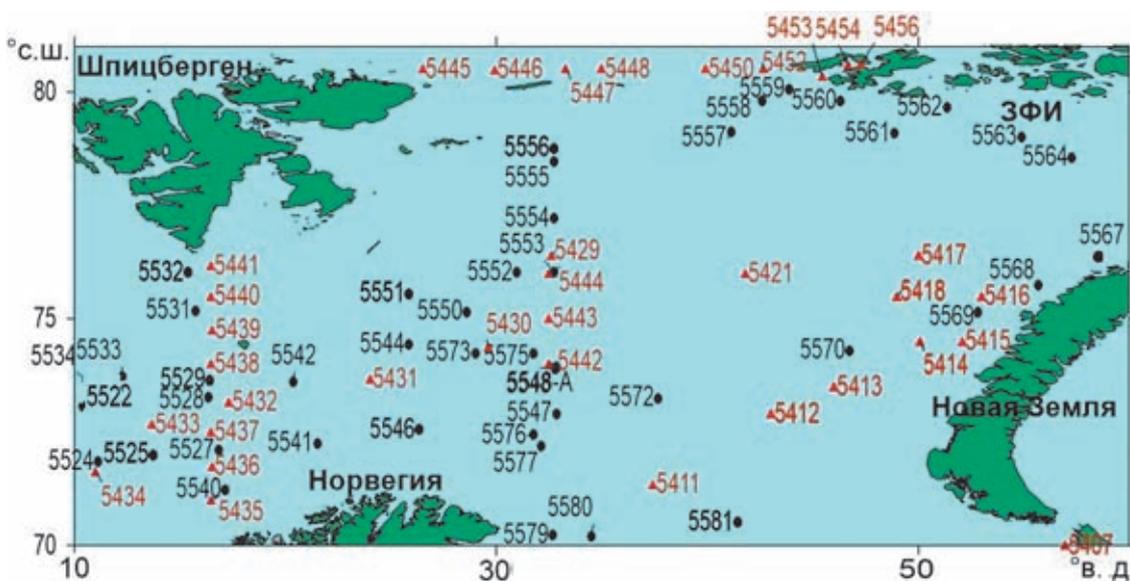


Рис. 10.1.8. Схема отбора проб в 67 (ст. 5411–5456) и 68 (ст. 5522–5581) рейсах НИС «Академик Мстислав Келдыш»

ночной хроматографии) определяли ИК-методом на спектрофотометре «IRAffinity-1 Shimadzu» (Япония) по полосе 2930 см⁻¹. 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 изучении нефтяных УВ [Качество..., 2016].

Донные осадки отбирали дночерпателем и боксдорером. Пробы замораживали при 18°C до анализа в стационарной лаборатории, где их размораживали, сушили при температуре 50°C, определяя влажность осадков. Из высушенных проб отсеивали фракцию 0.25 мм, из которой экстрагировали липиды метилхлоридом. 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 (ПИД), с капиллярной колонкой 30 м × 0.22 мм фирмы «Supelco», с фазой 5% фенила и 95% поликсилана при программировании температуры от 60 до 300°C со скоростью 8°/мин., газ-носитель – гелий (скорость прохождения газа 1.5 л/мин). Для калибровки прибора и определения времени выхода идентифицируемых алканов использовали смесь калибровочных стандартов n-C₁₀-C₄₀ фирмы «Supelco», а в качестве внутреннего стандарта – сквалан фирмы «Sigma-Aldrich».

C_{орг} в пробах взвесей и донных осадков определяли методом сухого сжигания на анализаторе АН-7560.

Фильтр (или его часть) или навеску осадка помещали в фарфоровый тигель и использовали обычные процедуры, применяемые при определении C_{орг} в донных осадках. Чувствительность метода – 6 мкг углерода в пробе, точность – 3–6 отн. %. Для пересчета концентраций УВ в C_{орг} использовали коэффициент 0.86.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В поверхностных водах Баренцева моря в 2016 и 2017 гг. содержание УВ во взвеси оказалось довольно низким: для различных районов в среднем оно изменялось в интервале 1.6–5.3 мкг/л (2016 г.) и 2.0–8.3 мкг/л (2017 г., табл. 10.1.3).

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. 10.1.3), за исключением залива Русская Гавань арх. Новая Земля, где при таянии ледника Шокальского они выросли до 8.77 мг/л, а концентрации УВ – до 9.3 мкг/л (рис. 10.1.9, а). Довольно высокое содержание липидов было установлено на разрезе Шпицберген – ЗФИ (63–86 мкг/л), в то же время содержание УВ там оказалось низким – в среднем 2 мкг/л. Тем не менее, для всего массива данных в 2016 г. наблюдалась корреляция (с высоким коэффициентом $r = 0.96$) между УВ и липидами.

Распределение УВ и взвеси также совпадало и для различных районов в 2016 г. Значения r изменялись от 0.54 (район о. Шпицберген) до 0.81 (разрез о. Шпицберген – ЗФИ).

Таблица 10.1.3. Концентрация УВ в поверхностных водах Баренцева моря (мкг/л)

Акватория	Август – октябрь 2016 г.			Июль – август 2017 г.		
	<i>n</i> *	Интервал средняя	σ	<i>n</i>	Интервал средняя	σ
Восточная часть – Норвежское море	2	<u>1.9–2.8</u> 2.3	–	12	<u>0.8–18.6**</u> 4.8	4.1
Западная часть	7	<u>1.3–2.7</u> 2.0	0.5	6	<u>1.4–8.0</u> 4.2	2.8
Центральная часть (Кольский меридиан)	6	<u>1.5–2.5</u> 2.2	0.7	18	<u>1.3–14.5</u> 4.7	3.3
Север (Шпицберген – ЗФИ)	9	<u>1.1–2.8</u> 1.6	0.6	8	<u>1.1–4.9</u> 2.0	1.3
Восточная часть	8	<u>3.3–11.0</u> 5.3	2.3	3	<u>3.6–8.7</u> 6.5	–
Южная часть	1	4.3	–	3	<u>5.8–9.6</u> 8.3	–

Примечание. * Количество проб; ** не учитывали концентрацию на ст. 5532 – 92 мкг/л.

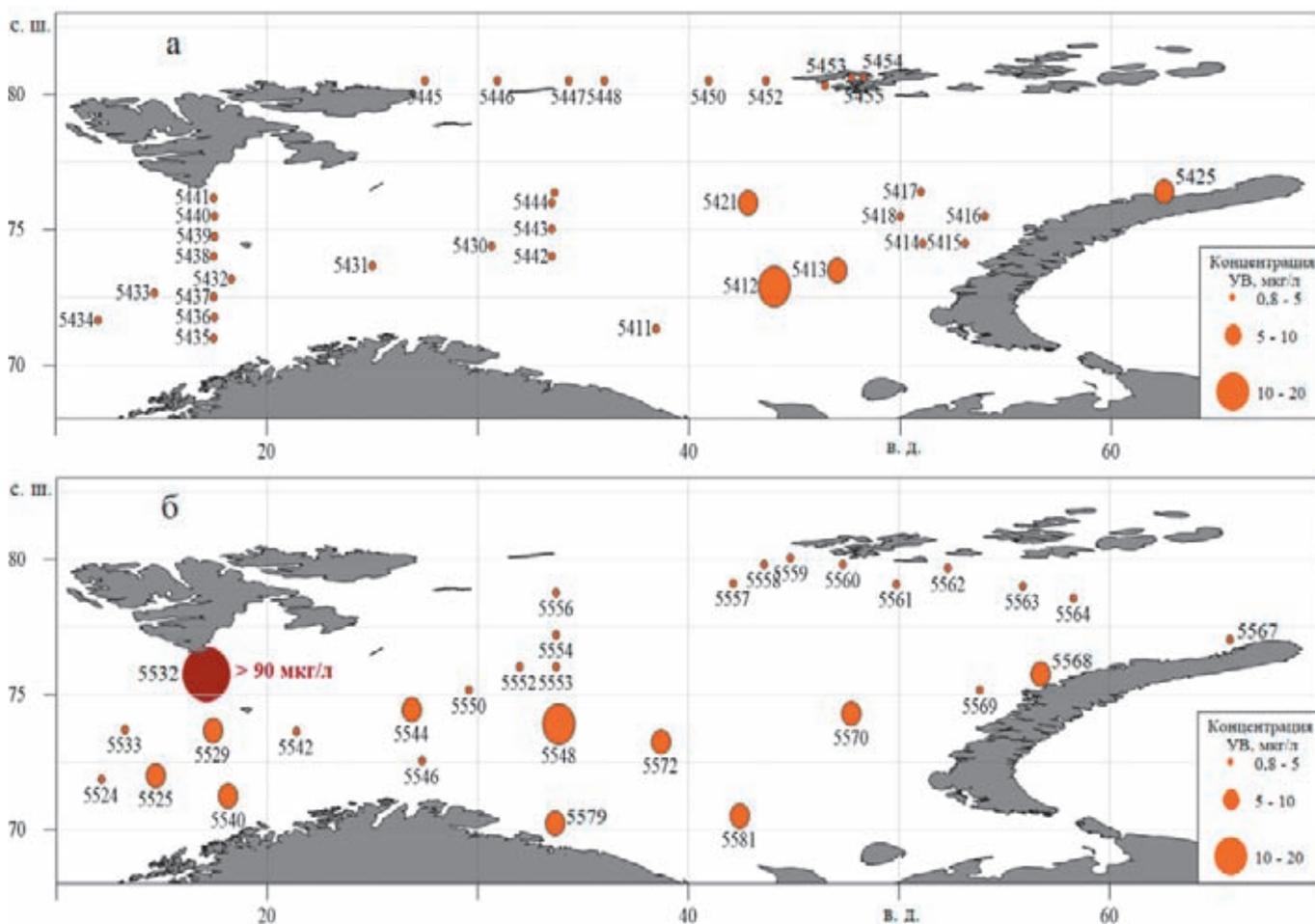


Рис. 10.1.9. Концентрация УВ (мкг/л) в поверхностных водах в 2016 (а) и в 2017 (б) гг.

В пересчете на взвесь при среднем значении 12.3 мкг/мг ($n = 36$, $\sigma = 9.8$) повышение концентраций УВ наблюдалось на Штокмановском 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 увеличение концентраций УВ (табл. 10.1.3), что могло быть вызвано изменением элементного и биохимического составов органического вещества [Кодрян и др., 2017]. Резкий рост концентрации УВ (до 92 мкг/л, в пересчете на взвесь – 177 мкг/мг) установлен у южной оконечности Шпицбергена на ст. 5532, где их содержание по сравнению со ст. 5531 возросло в 23.3 раза. При этом концентрации *Chl-a* 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 *Chl-a* произошло также в центральной части моря (рис. 10.1.9, б) на станциях, приуроченных к области активного

кокколитофоридного цветения (на ст. 5548 – до 13.6 и ст. 5540 – до 39.8 мкг/мг). По данным спутника MODIS-Aqua, за 14–15 августа 2017 г. концентрация кокколитофорид составила более 2 млн кл/л [Копелевич и др., 2017б]. 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.

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) \approx Центральная часть (Кольский меридиан) (4.7) \approx Западная часть (4.2) > северная часть, Шпицберген – ЗФИ (2).

В июне 2019 г. установили более высокие концентрации УВ (6–63 мкг/л), по сравнению исследованиями, проведенными в 2016 и 2017 гг. (рис. 10.1.10).

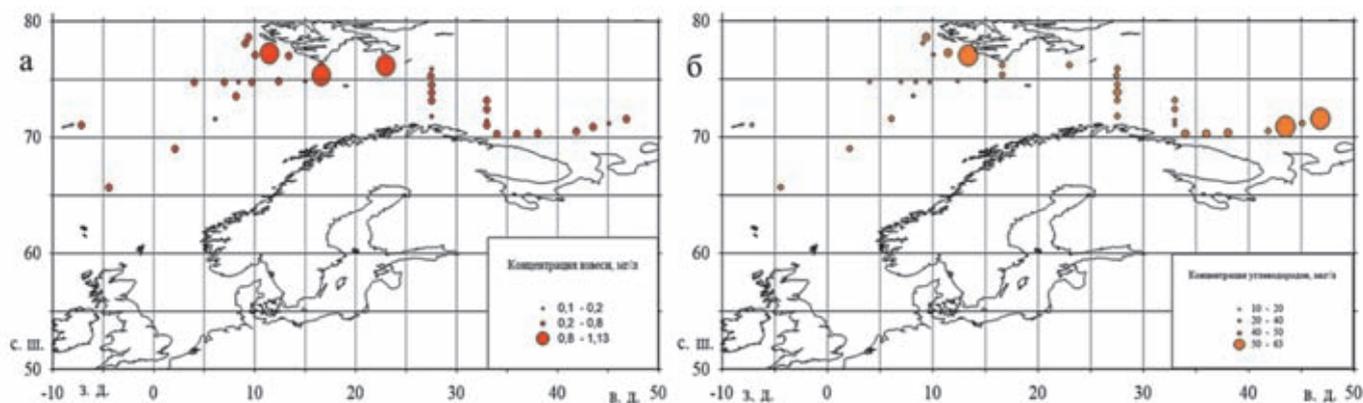


Рис. 10.1.10. Распределение взвеси (а) и алифатических УВ (б) в районах работ в 75 рейсе НИС «Академик Мстислав Келдыш» в июне 2019 г.

Обусловлено это может быть разными сезонами исследования, так как в 2019 г. пробы отбирали в июне, сразу после таяния льдов. Однако, как и раньше, повышенные концентрации УВ, в отличие от взвеси, тяготеют к южной части Баренцева моря (рис. 10.1.10, б), что может быть обусловлено поступлением нефтяных УВ в судоходных районах.

С глубиной содержание УВ в основном снижалось (рис. 10.1.11), наиболее резко – у южной оконечности Шпицбергена. Здесь на ст. 5532 на глубине 18 м концентрация уменьшилась 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.

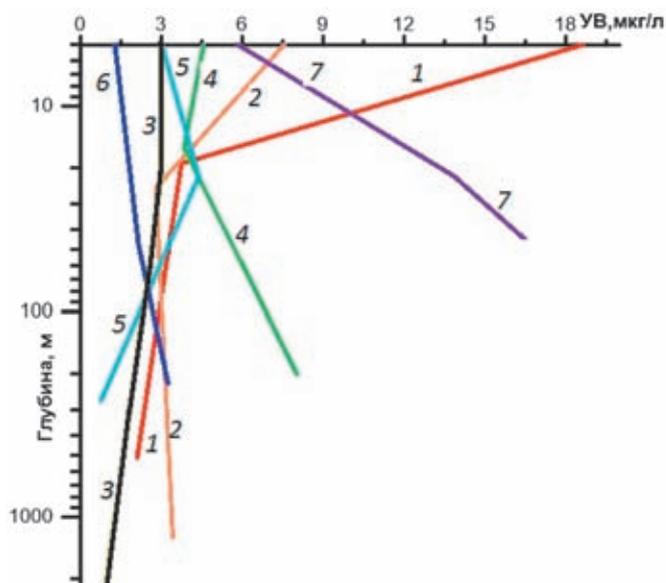


Рис. 10.1.11. Изменение концентраций УВ (мкг/л) в толще вод Баренцева моря на отдельных станциях в 2017 г.: 1 – ст. 5516, 2 – ст. 5525, 3 – ст. 5535, 4 – ст. 5551, 5 – ст. 5556, 6 – ст. 5567, 7 – ст. 5581

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 ст. 5516, 5525, 5556 (рис. 10.1.11). Углубление приповерхностного максимума происходило с севера на юг.

При изучении вертикальной структуры гидрологических, биогеохимических и оптических характеристик [Копелевич и др., 2017а; Кравчишина и др., 2019] четко выделялся нижний нефелоидный слой до 50 м толщиной. Поэтому в отдельных случаях (рис. 10.1.10) происходил рост УВ в придонном горизонте. 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).

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) нередко появляются 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 $C_{орг}$), а в 2017 г. – от 4.4 до 56.9 мкг/г (в среднем 12 мкг/г, 0.17% от $C_{орг}$, табл. 10.1.4).

В 2016 г. максимум их концентраций приурочен к району Медвежинского желоба (ст. 5441, рис. 10.1.12, а), а в 2017 г. – к северной оконечности арх. Новая Земля (ст. 5567, рис. 10.1.12, б). Повышенное их содержание отмечалось и в углистых отложениях Шпицбергена (до 36.9 мкг/г на ст. 5551).

Потенциал сорбции УВ, так же, как ОВ в целом, зависит от дисперсности осадков [Немировская, 2013]. В распределении $C_{орг}$ и влажности осадков (которая в значительной степени определяется их

гранулометрическим типом) для различных районов моря установлена корреляция с высокими значениями коэффициента $r = 0.61-0.86$, в среднем – 0.76 в 2016 г., с максимумом в районе Штокмановской площади. Эти данные совпадали с полученными ранее при изучении гранулометрического состава осадков: распределение $C_{орг}$ в осадках этого района коррелировано 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 взвеси и при седиментации попадают в донные осадки. Однако зависимости в распределении $C_{орг}$ и УВ более сложные. В 2016 г. распределение УВ и $C_{орг}$ совпадало только в Медвежинском желобе ($r = 0.81$) и в Русской гавани ($r = 0.61$). В акватории Штокмановского месторождения эта зависимость полностью отсутствовала: $r_{C_{орг}-УВ} = 0.02$, а $r_{УВ-Вл} = -0.45$, что может указывать на дополнительные источники ОВ, не связанные с минеральной матрицей [Петрова и др., 2015].

Таблица 10.1.4. Характеристика поверхностного слоя донных осадков Баренцева моря

Район	Станции	n	УВ, мкг/г		$C_{орг}$, %		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
Штокмановский 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	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	5550–5556	7	5.0–36.9	14.6	1.113–2.377	1.729	44.8–54.6	52.3
ЗФИ	5557–5564	7	4.1–20.4	10.6	0.720–1.720	1.235	37.6–72.0	56.3
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

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

В толще донных осадков концентрации $C_{орг}$ уменьшались при переходе от горизонта 0–5 см к 10–15 см в 1.1 (ст. 5551) и в 1.7 раз (ст. 5524). Содержание УВ на отдельных станциях также уменьшалось с глубиной захоронения, даже в большей степени, чем $C_{орг}$. В частности, на ст. 5522 (в Лафонтенской котловине) при переходе от слоя 0–5 к слою 5–10 см их концентрации уменьшались в 14 раз, а доля в составе $C_{орг}$ – в 2 раза (рис. 10.1.13). 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, а 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, а 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 концентрации УВ возрастали в 53 раза, а в составе $C_{орг}$ – в 66 раз (от 0.03 до 2.0%). Максимальные величины УВ на этой станции в пересчете на сухой осадок (272 мкг/г) и в составе $C_{орг}$ (2.2%) были установлены на горизонте 15–20 см. Осадки этого района отличаются высоким нефтегазогенерационным потенциалом.

Условия седиментации и процессы, происходящие в толще осадков, формируют различный состав

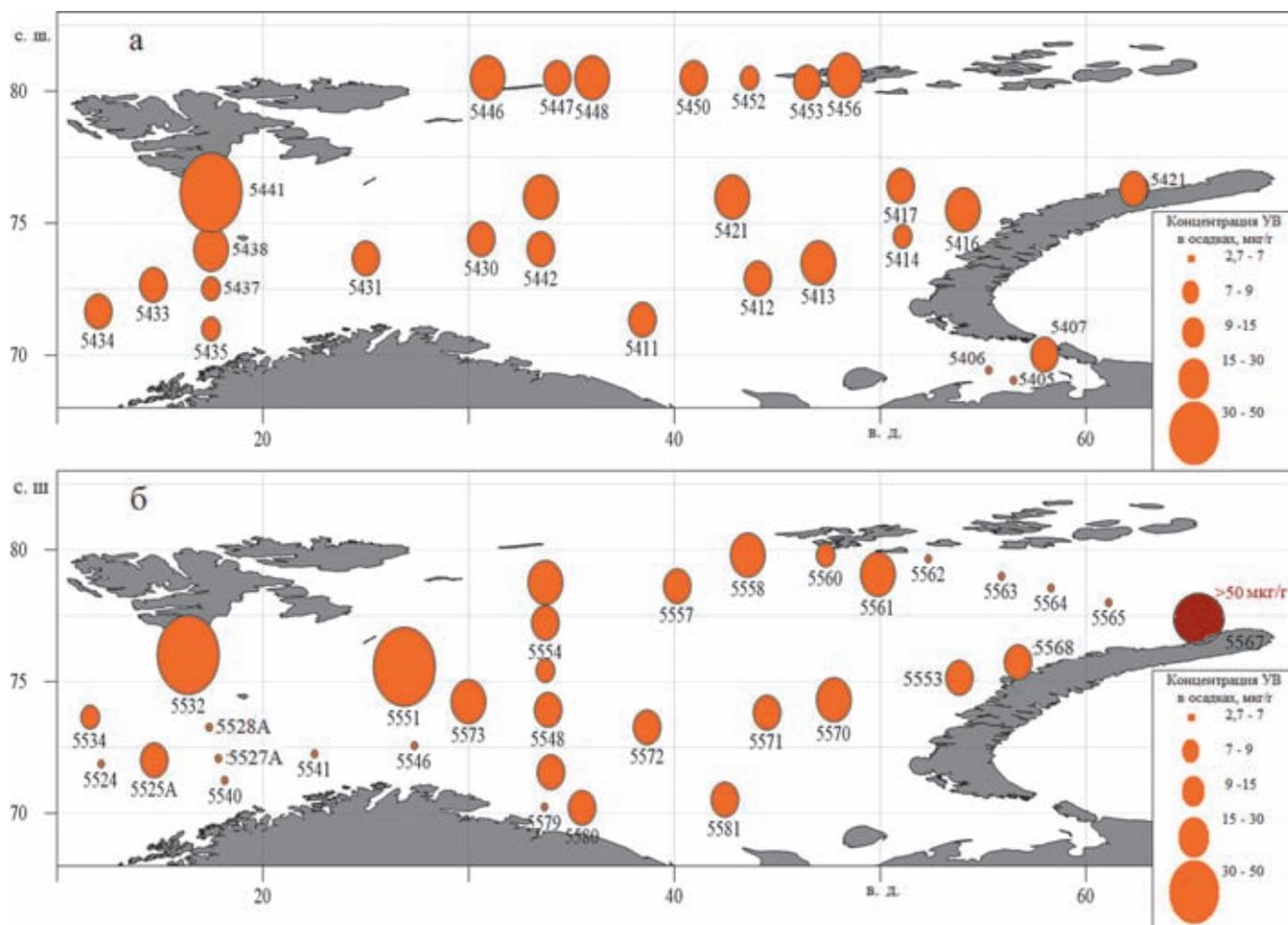


Рис. 10.1.12. Распределение концентраций УВ (мкг/г) в поверхностном слое донных осадков в 2016 г. (а) и 2017 г. (б)

алканов (рис. 10.1.14), так как изменяется соотношение основных маркеров (табл. 10.1.5).

Значения СРІ (отношение нечетных к четным гомологам в высокомолекулярной области), характеризующие включение терригенных соединений, изменялись в широком интервале – 1.98–5.4. Более высокие значения этого соотношения наблюдались в осадках при приближении к архипелагу Новая Земля (табл. 10.1.5), что может указывать на высокую степень диагенетических преобразований ОВ в этом районе. За исключением ст. 5517, во всех пробах доминировали высокомолекулярные гомологи. Практически на всех хроматограммах в низкомолекулярной области фиксировалось повышение концентраций $n\text{-C}_{17}$ – основного гомолога фитопланктона. Максимальная концентрация $n\text{-C}_{17}$ (5.4%) установлена в поверхностном осадке на ст. 5532, где также увеличена доля гомологов $\text{C}_{18}\text{--}\text{C}_{22}$ (до 22%), возникающих при повышенной бактериальной активности. Судя по значительным колебаниям отношений основных изопреноидов ($\text{Pr}/\text{Ph} = 0.19\text{--}1.85$), в

верхнем слое осадка интенсивно происходят микробиологические процессы преобразования ОВ.

В толще осадков синхронно с УВ изменялась концентрация алканов. Показательны в этом плане данные для осадков со ст. 5555, где их содержание колебалось от 0.8 до 10.6 мкг/г. При этом доля легких гомологов последовательно уменьшалась с глубиной захоронения, а величина СРІ, наоборот, возрастала. Видимо, в вертикальном разрезе донных осадков, при повышении доли автохтонного материала формируются промежуточные зоны с подавленным микробиологическим потреблением и ресинтезом. Это вызывает возникновение микрофаций со «свежим» составом УВ. Фактически, на ст. 5555 в слое 15–20 см состав УВ был преимущественно биогенным и мало преобразованным, по сравнению со слоем 5–10 см. Активная трансформация алканов происходила и в слое 20–23 см. Величина СРІ здесь достигла максимального значения – 3.38 (табл. 10.1.5), что указывало на высокое содержание континентального ОВ.

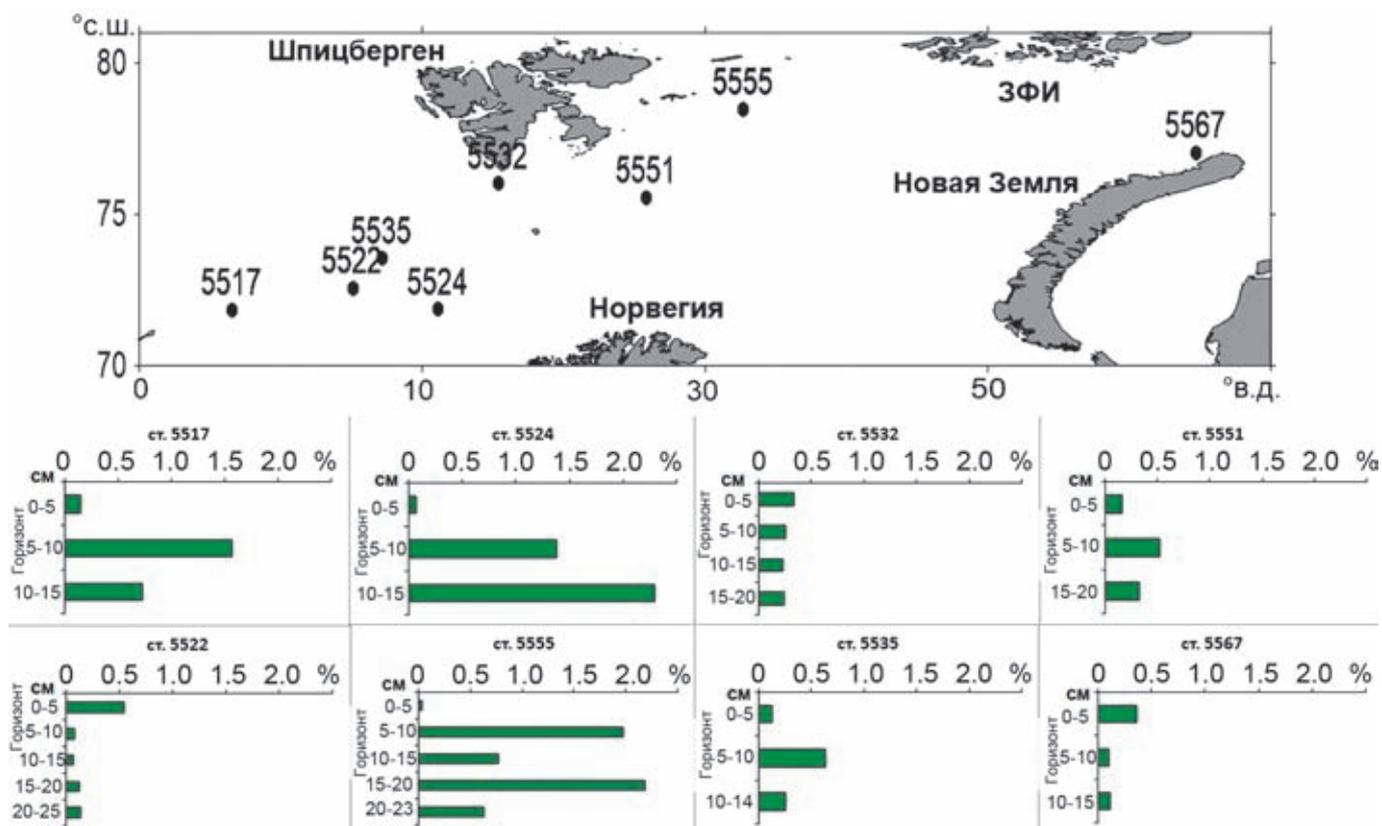


Рис. 10.1.13. Изменение содержания УВ в составе $C_{ор}$ (%) с глубиной захоронения на отдельных станциях

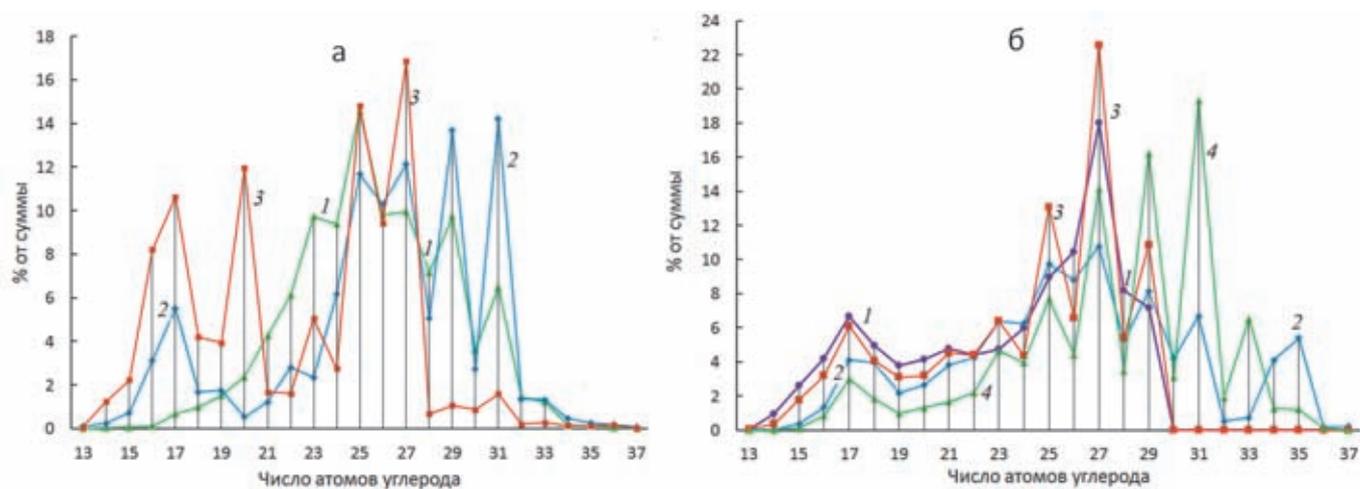


Рис. 10.1.14. Изменение состава алканов в донных осадках с глубиной захоронения: а – на ст. 5517 (71°17.927' с. ш. и 05°46.393' в. д.): 1 – 0–5 см, 2 – 5–10 см, 3 – 10–15 см; б – на ст. 5555 (78°28.318' с. ш. и 33°43.640' в. д.): 1 – 5–10 см, 2 – 10–15 см, 3 – 15–20 см, 4 – 20–23 см

Флюидные потоки и их трансформация в поверхностном слое донных осадков рассматривались в качестве основного источника УВ при исследовании донных осадков в районе Штокмановского газоконденсатного месторождения (ШГКМ) [Немировская, 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, Драганов, 2017]. Согласно спутниковым данным [Иванов и др., 2017], наибольшая загрязненность поверхности моря нефтяными пленками тяго-

теет к основным судоходным трассам (рис. 10.1.15): пролив Карские ворота (через о. Колгуев) – Кольский залив – порты Мурманска и Архангельска. Считается, что мелкие пятна нефти площадью около 4 км², обнаруженные в Печорском море около платформы «Приразломная», образованы технологическими сбросами с судов обеспечения платформы; в районе терминала Варандей нефтяные пленки отсутствовали.

Согласно нашим данным, в открытых водах Баренцева моря концентрации УВ во взвеси в 2016 г. оказались ниже, чем в предыдущие годы, когда 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 (рис. 10.1.9), 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 уменьшению содержания УВ, образование которых активно происходит на границе лед–вода [Немировская, 2013]. В последние годы, несмотря на увеличение ПП и содержание 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 составило 20 мкг/л; в водах Печорского моря – 30 мкг/л, в районе Штокмановского месторождения – 10–20 мкг/л, по трассе

Севморпути – 17 мкг/л, в Печорской губе – 10 мкг/л [Матишов и др., 1997; Немировская, 2001].

Низкое содержание УВ в поверхностных водах в составе взвеси (в основном 0.5–2%), зависимость их распределения и распределения *Chl-a* (значения $r_{УВ-Chl-a}$ изменялись в интервале 0.57–0.91), подтверждают 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 этих зависимостей в южной части Баренцева моря с более высокими концентрациями УВ ($r_{УВ-Chl-a} = 0.06$) и в восточной части Норвежского моря ($r_{УВ-Chl-a} = -0.16$).

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 из Западной Европы с водами Северо-Атлантического (Норвежского) течения [Комплексные исследования..., 2011]. В качестве основного источника УВ в арктических водах рассматривается 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 (рис. 10.1.9) обусловлена смешением вод разного происхождения. В частности, в 2017 г. на разрезе по 71° с. ш. конечные ст. 5526–5527 располагались в зоне шельфа. 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°С на ст. 5526 до 8.8°С на ст. 5546), что соответ-

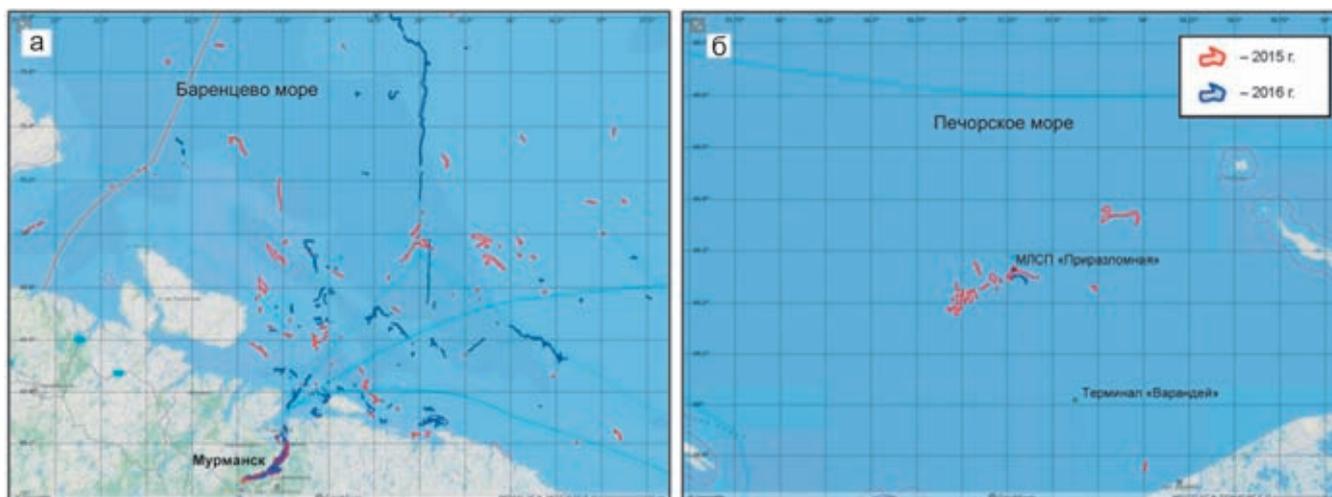


Рис. 10.1.15. Пленочные загрязнения по данным радиолокационного мониторинга Баренцева моря: а – на подходах к Кольскому заливу и в нем самом (максимальная площадь единичных судовых разливов более 50 км); б – в Печорском море в районе нефтедобычи около МЛСП «Приразломная» (площадь не более 4 км) [Иванов и др., 2017]

ствуует 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 [Girardeau et al., 2016]. Значения температуры и солености на ст. 5516–5524 находились в пределах 7.4–9.6°C и 34.9–35.1 епс, что соответствовало водам Норвежского Атлантического течения. В результате, при смешении вод Норвежского и Баренцева морей в 2017 г. увеличилась дисперсность данных: при среднем значении 4.4 мкг/л, $\sigma = 4.1$ (табл. 10.1.3).

При таянии льдов происходит не только освобождение принесенного ими материала, но и в краевых зонах льдов создаются благоприятные условия для развития ПП, величины, которые здесь сопоставимы с зонами апвеллингов [Мельников, 1989]. Так, в акватории плавучих льдов на ст. 5556 из-за резкой вспышки численности автотрофных бореальных динофлагеллят в зоне Полярного фронта возросла концентрация *Chl-a* (с 0.158 до 896 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 при таянии ледников Шпицбергена произошел на ст. 5532 [Копелевич и др., 2017а]. Вначале предположили, что аномальное увеличение концентраций УВ, взвеси и *Chl-a* (до 92 мкг/л) в поверхностных водах на этой станции вызвано их поступлением с флюидными потоками из толщи осадков. Повышенная концентрация метана в осадках ст. 5531 (до 4140 нмоль·л⁻¹, при обычном интервале значений – 50–800 нмоль·л⁻¹) и в воде у дна свидетельствовала о дегазации метана из донных отложений этого района [Кравчишина и др., 2019]. В районе о. Медвежьего и у западной оконечности о. Шпицберген в поверхностном слое воды были обнаружены признаки эмиссии метана в атмосферу – до 30 нмоль·л⁻¹. Однако уменьшение концентраций УВ в толще воды с глубиной на ст. 5532 и довольно низкое их содержание в пересчете на сухой вес (38 мкг/г) и в составе $C_{\text{орг}}$ (всего 0.19%) в поверхностном слое донных осадков опровергает данное предположение. Это еще раз подчеркивает роль природных процессов в формировании уровней УВ.

На вертикальное содержание УВ в зоне активного поступления в Арктический бассейн теплых атлантических вод сильное влияние оказывает 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 (ст. 5567 и 5581, рис. 10.1.11). Пикноклин действует как барьер для осаждения липосодержащего органического материала от поверхности ко дну, так называемое, «жидкое дно» [Лисицын, 2014]. Чем больше

перепад плотности, тем выше концентрирование УВ в слое пикноклина, которое происходит не только за счет механического аккумуляирования взвеси, но и при интенсивном развитии здесь микропланктона [Агатова, 2017]. В 1998 г. в северной части Баренцева моря 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, 2004]. Уровень УВ в слое пикноклина был в 3–5 раз выше, чем на поверхности, а степень концентрирования соответствовала наблюдаемой в поверхностном микрослое.

В районе желоба Франц-Виктория на кромке материкового склона на одной из станций происходило увеличение концентраций УВ в придонном горизонте (глубина >1000 м), где их содержание в 1.5 раза превосходило поверхностное. Эта аномалия в распределении УВ, скорее всего, связана с флюидными потоками из донных осадков – явлением, наблюдаемым над вулканом Хаакон Мосби на материковом склоне западной части Баренцева моря [Богданов и др., 1999], так как в придонном слое отмечено повышенное содержание этана, углеводородов и липидов [Агатова и др., 2001].

Образование нефелоидных слоев при взмучивании осадков сказывается на концентрациях УВ в придонном горизонте. Обычно увеличение концентраций УВ у дна наблюдается в прибрежных районах с тонкодисперсными осадками и рассматривается как результат эрозии дна и ресуспендирования [Kennicutt, Jeffrey, 1981]. Аномалия в распределении УВ в придонном горизонте на ст. 5551 и, особенно, на ст. 5581 (рис. 10.1.11) может быть обусловлена 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 отмечают геохимические аномалии [Гуревич, 2002; Pirlı et al., 2010]. Их появление связывают с неотектоникой и разломными структурами в Баренцевом море [Корнеев и др., 2008]. Считается [АМАР, 2007], что могут высачиваться не только метановые, но и высокомолекулярные УВ. Балансовые расчеты показали, что в арктические моря, таким образом, попадает 79% (8360 т) от суммарного по-

ВЫВОДЫ

тока 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. На российском арктическом шельфе впервые просачивание нефти описано в XVI в. на банке в р. Ухте на севере Тимано-Печорского района, где были найдены смоляные комки [АМАР, 2007]. Позднее такого рода процессы зафиксированы и в других арктических морях.

Согласно полученным данным, повышенные концентрации УВ в поверхностном слое донных осадков приурочены к южной акватории Шпицбергена, Зюйдкапскому и Медвежинскому желобам (рис. 10.1.12).

Наши результаты по содержанию ПАУ в донных осадках на Штокмановской площади так же, как и для алифатических УВ, оказались ниже данных, полученных ранее. В частности, согласно исследованиям ФГУНПП «Севморгео», донные осадки в районе ШГКМ в 2000 г. отличались повышенными концентрациями ПАУ (в среднем 1610 нг/г) по сравнению с другими районами Баренцева моря (в среднем 110 нг/г) [Иванов, 2006]. В 2001–2005 гг. в донных осадках концентрации ПАУ в районе ШГКМ изменялись в диапазоне 137–861 нг/г. Считается, что повышение содержания ПАУ в районе ШГКМ обусловлено подтоком газовой флюидной фазы из нижележащих толщ [Иванов, 2006]. Предполагалось, что довольно низкое содержание 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 $C_{орг}$ (в среднем $\leq 1\%$) обусловлены снижением интенсивности флюидных потоков, так как углеводородные залежи ШГКМ 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.

В поверхностных водах Баренцева моря установлены довольно низкие концентрации УВ во взвеси (в среднем 2.8–8.3 мкг/л), обусловленные уменьшением ледового покрова. В настоящее время в открытых районах Баренцева моря нефтяное загрязнение отсутствует.

С переходом от августа–сентября 2016 г. к июлю–августу 2017 г. и к маю–июню 2019 г. во всех исследованных районах моря произошло увеличение концентраций УВ, которое определялось гидробиологическими процессами, так как совпадало с изменением концентраций взвеси и *Chl-a*. Максимальная концентрация (92 мкг/л, 2017 г.) установлена при таянии льда у южной оконечности Шпицбергена, а повышенные – в районах кокколитофоридного цветения (до 11 мкг/л). Пониженное содержание УВ приурочено к северной части моря с низкой ПП. В толще воды на распределение УВ оказывает влияние образование пикноклина, а в придонных горизонтах – нефелоидные потоки взвеси.

В донных осадках повышенные концентрации УВ (до 48–50 мкг/г в поверхностном слое) приурочены к зонам разломов (Медвежинскому желобу и к углестым месторождениям Шпицбергена). Разгрузки флюидных источников из осадочной толщи оказывают влияние на распределение и состав УВ в донных осадках и в придонных водах. Согласно отношениям основных маркеров в составе алканов, в изученных голоценовых осадках происходят интенсивные процессы трансформации УВ, что приводит к отсутствию связей их распределения с содержанием $C_{орг}$.

Отсутствие связи между концентрациями $C_{орг}$ и УВ, увеличение доли УВ в составе $C_{орг}$ с глубиной захоронения в осадочной толще, а также распределение маркеров в алканах в отдельных районах могут свидетельствовать о флюидных высачиваниях высокомолекулярных УВ. На локальный характер этих процессов указывает латеральная изменчивость их концентраций. Незначительная интенсивность процессов просачивания привела к снижению концентраций УВ по сравнению с более ранними исследованиями.