

УДК 550.47:556.54

ПРИРОДА УГЛЕВОДОРОДОВ В ДОННЫХ ОСАДКАХ МОРЕЙ ЕВРОПЕЙСКОЙ АРКТИКИ

© 2024 г. И. А. Немировская*, А. В. Храмова, член-корреспондент РАН С. К. Гулев

Поступило 21.03.2024 г.

После доработки 18.04.2024 г.

Принято к публикации 22.04.2024 г.

Определены концентрации и состав углеводородов (алифатических – АУВ и полициклических ароматических – ПАУ) с помощью молекулярных маркеров в донных осадках Гренландско-Норвежского бассейна и Баренцева моря (84 рейс НИС “Академик Мстислав Келдыш” 2021 г.). Исследованиями были охвачены: глубоководная часть Гренландской котловины, северная часть Восточно-Гренландского хребта, приразломная зона в районе соединения хребтов Мона и Книповича, Западная и Северо-Западная оконечности континентального шельфа Шпицбергена (хребет Вестнеса, плато Ермак, бассейн Софии и трог Хинлопен), пролив Фрама, район желоба Орли с пересечением трога Эрик-Эриксона и центральная часть Баренцева моря. Установлен широкий диапазон концентраций $C_{орг}$ (0.25% – 2.71%), АУВ (7–182 мкг/г) и ПАУ (23–1918 нг/г) в поверхностных донных осадках. Распределение УВ определяют процессы, происходящие в осадочной толще (изменение Eh и флюидные потоки), в меньшей степени – литотип осадков. Поэтому в толще осадков в составе алканов происходит образование автохтонных компонентов, а в составе ПАУ – нафталинов.

Ключевые слова: алифатические и полициклические ароматические углеводороды, Гренландско-Норвежский бассейн, Баренцево море, донные осадки, флюидные потоки

DOI: 10.31857/S2686739724080068

ВВЕДЕНИЕ

Повсеместное распространение в водных объектах углеводородов – УВ, активное их участие в протекающих физико-химических и биохимических процессах, взаимодействие с водными организмами, а также поступление нефтяных УВ из различных источников приводит к сложностям в определении их происхождения [1–3]. Получение достоверных оценок характеристик УВ и их роли в углеродном балансе океана и морей является одной из важных задач по созданию системы мониторинга климатических изменений и климатически активных веществ согласно Распоряжению Правительства РФ от 29.10.2022 г. № 3240-р [4]. При инвентаризации источников нефтяных УВ в Мировом океане был сделан вывод, что основное их количество (46% от суммы 1300 тыс. т) поступает при природном высачивании из осадочной толщи [2]. Баренцево-Норвежский регион относится к наиболее крупному нефтегазоносному

бассейну Арктики [5], на побережье которого активно ведется хозяйственная деятельность [6]. Цель настоящего исследования – определить концентрации и состав УВ (алифатических – АУВ и полициклических ароматических углеводородов – ПАУ) в донных осадках Гренландско-Норвежского бассейна и Баренцева морей, для установления их происхождения.

Пробы отобраны в августе 2021 г. в 84 рейсе НИС “Академик Мстислав Келдыш”. Исследованиями были охвачены [7]: глубоководная часть Гренландской котловины, северная часть Восточно-Гренландского хребта, приразломная зона в районе соединения хребтов Мона и Книповича, Западная и Северо-Западная оконечности континентального шельфа Шпицбергена (хребет Вестнеса, плато Ермак, бассейн Софии и трог Хинлопен), пролив Фрама, район желоба Орли с пересечением трога Эрик-Эриксона и центральная часть Баренцева моря (рис. 1).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для отбора проб донных осадков использовали дночерпатель “Океан-50” и мультикорер

¹Институт океанологии им. П.П. Шишова Российской Академии наук, Москва, Россия

*e-mail: nemir44@mail.ru

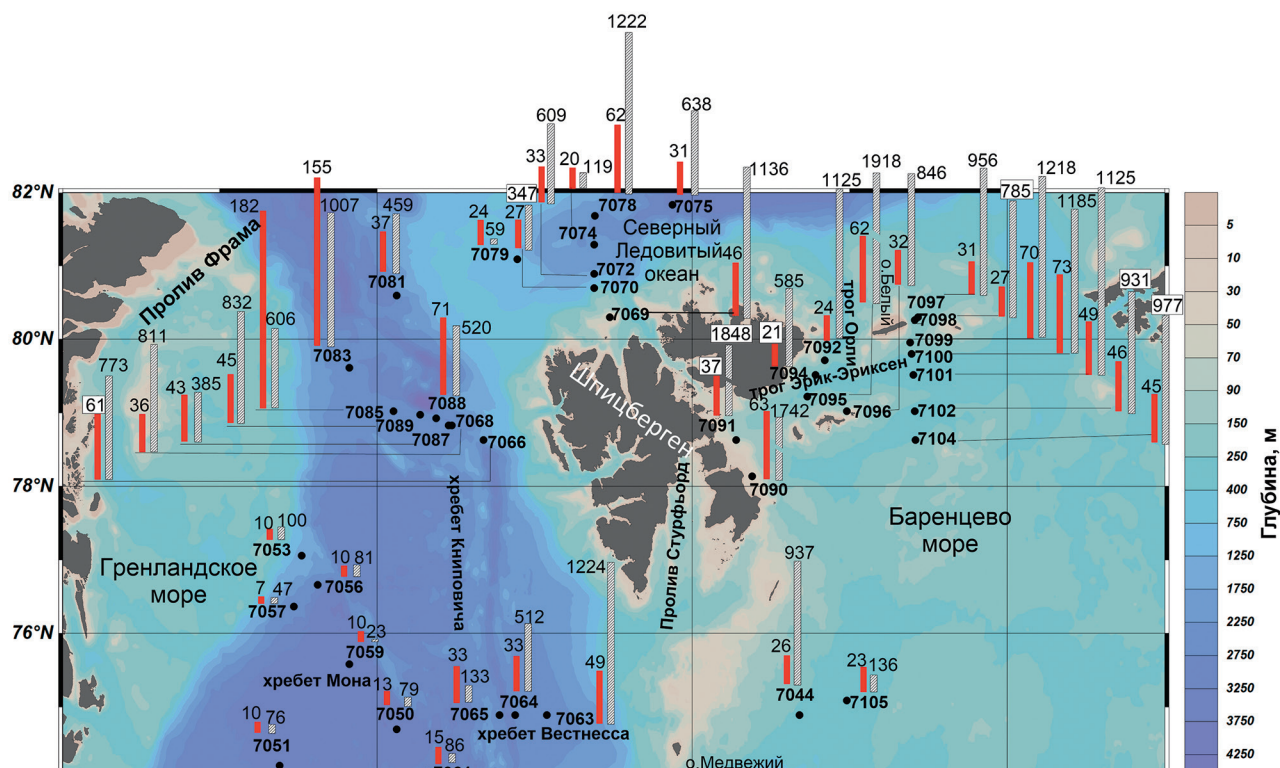


Рис. 1. Распределение АУВ (красные столбцы, мкг/г) и ПАУ (заштрихованные столбцы, нг/г) в поверхностном слое донных осадков.

(Mini Muc K/MT 410, KUM, Германия). Пробы сушили при 50°C, и из фракции осадка 0.25 мм экстрагировали УВ ультразвуковым методом метилхлоридом. Концентрацию АУВ определяли ИК-методом, алканы — газохроматографическим методом, концентрацию и состав ПАУ — методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, $C_{орг}$ в донных осадках — методом сухого сжигания. Подробности методики описаны в [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные данные показали, что в поверхностных донных осадках содержание АУВ (рис. 1) изменялось от 7 мкг/г (ст. 7067) на шельфе Гренландии до 182 мкг/г (ст. 7085) в проливе Фрама, а $C_{орг}$ — от 0.25% (ст. 7053, также на шельфе Гренландии) до 2.71% (ст. 7105 к востоку от о. Медвежий). Если между влажностью осадков, которая изменялась в интервале 31.6–82.4% и $C_{орг}$ наблюдалась зависимость ($r = 0.52$, $n = 41$), то между АУВ и влажностью ($r = 0.24$) и $C_{орг}$ и АУВ ($r = 0.22$), эти связи были значительно слабее. Известно, что пористость и влажность осадка характеризует его

гранулометрический состав [9]. Осадки с высоким значением влажности (до 80% и более) образованы, как правило, тонкодисперсной взвесью биогенного происхождения (например, фрагментами отмирающих планктонных организмов). Низкие значения влажности (менее 40 %) характерны для крупнодисперсных донных осадков, поступающим в моря в результате эрозии береговой зоны и со склоновым стоком воды. Полученные в данной работе величины влажности осадков свидетельствует о совместном содержании в них биогенного и литогенного органического вещества.

Концентрации АУВ в осадках пролива Фрама также изменялись в довольно широком диапазоне: 20–182 мкг/л. Если в среднем доля АУВ в составе $C_{орг}$ донных осадков изученной акватории составила 0.23%, то в проливе Фрама она возрастала на станциях 7083 и 7085 до 0.93%, что не типично для морских осадков вне антропогенного влияния [1]. Повышенные величины АУВ были сопоставимы с концентрациями в донных осадках Стур-фиорда (188 мкг/г), где, согласно гидрофизическим данным, был установлен наиболее значительный флюидный поток, и где доля АУВ в составе $C_{орг}$ достигала 1.18% [8]. Однако

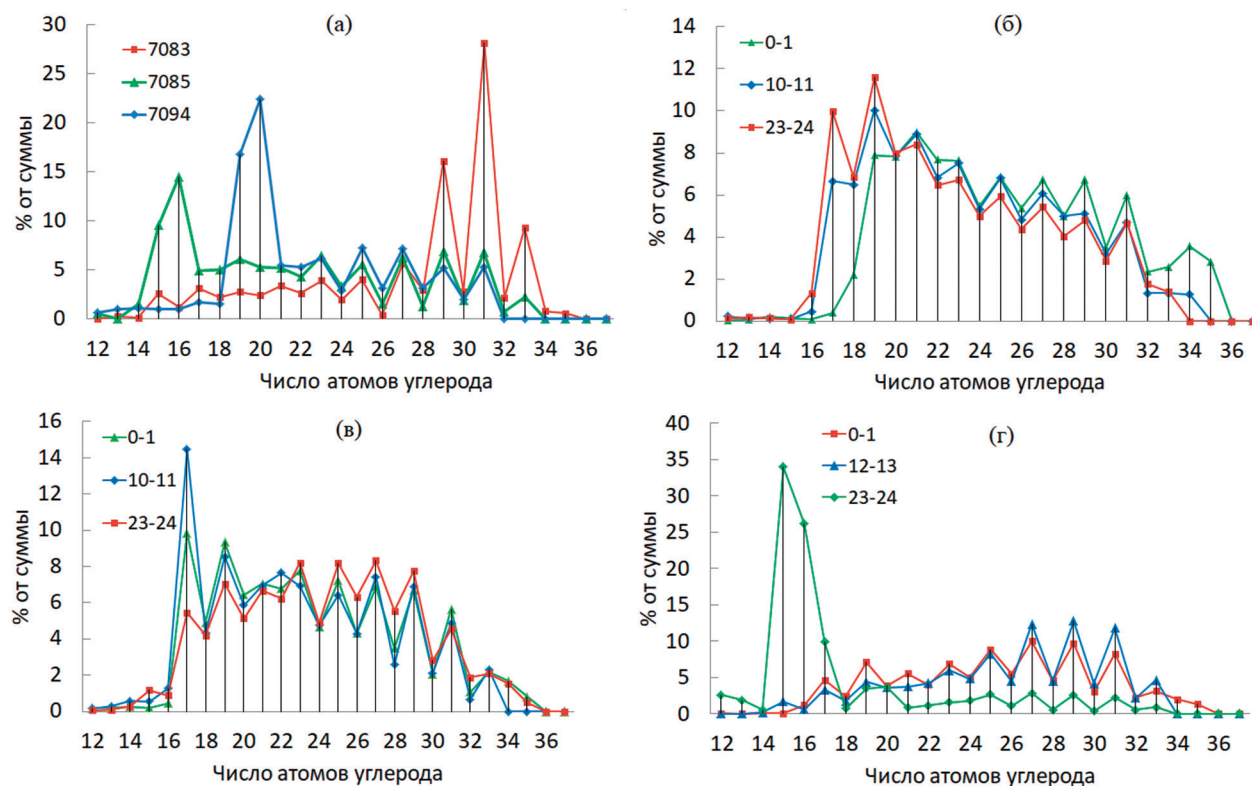


Рис. 2. Состав алканов в поверхностных донных осадках (а), и в осадочной толще; — ст. 7063 (б), ст. 7102 (в) и ст. 7105 (г).

в осадках пролива Фрама УВ имели другую природу. В этом районе проходят два основных течения: теплое Западно-Шпицбергенское и холодное Восточно-Гренландское, благодаря которым происходит обмен между арктическими и атлантическими водными массами [10]. В краевой зоне таяния льдов (МІЗ) происходит увеличение продуктивности фито- и зоопланктона, согласно данным, полученным в это время, до $450\text{--}650\text{ мгСм}^{-2}\cdot\text{сут}^{-1}$ [11]. Повышенные концентрации питательных веществ, высокая продукция фитопланктона, а также максимальные потоки взвешенного органического вещества, в сочетании с высокими скоростями вертикального осаждения приводит к накоплению органических соединений в поверхностных донных осадках [12, 13]. Быстрое опускание холодных вод, способствует сохранению УВ, и их аккумулярованию в донных осадках. Согласно нашим данным, состав алканов сильно различался даже при высоких концентрациях АУВ (рис. 2 а). В осадках ст. 7085 в составе алканов доминировал в низкомолекулярной области гомолог $n\text{-C}_{16}$, имеющий микробальное происхождение. В результате отношение низко- к высокомолекулярным алканам ($L/H = \Sigma(C_{9-24})/\Sigma(C_{25-35})$) возрастало

до 2.0, а значение СРІ (отношение нечетных к четным гомологам при $C > 25$) составило всего 1.51. Напротив, в осадках ст. 7083 доминировали высокомолекулярные нечетные терригенные гомологи, значение L/H уменьшалось до 0.37, а величина СРІ увеличивалась до 3.99. Различная природа УВ приводит к столь большому диапазону концентраций УВ в донных осадках.

Разрез вдоль хребта Вестнеса к западу от арх. Шпицберген проходил в зоне наиболее известных мест активного выхода метана со дна [14, 15]. Максимальное содержание в этом районе $C_{\text{орг}}$ (2.25%), АУВ (49 мкг/г), и ПАУ (1224 нг/г) приурочено к ст. 7063, расположенной в зоне конуса выноса фьорда (залив Хорсунн) на глубине 319 м. В толще осадка (ниже 1 см) при переходе от окисленных к восстановленным слоям содержание АУВ неравномерно увеличивалось, с наиболее высокими концентрациями на горизонте 10–11 см (82 мкг/г) и 15–16 см (81 мкг/г). Даже и в нижних слоях керна (22–24 см) их содержание также оставалось довольно высоким (66–49 мкг/г), как и содержание $C_{\text{орг}}$ (2.08–2.01%). Примечательно, что осадок имел сильный запах сероводорода. Состав алканов указывал на интенсивные

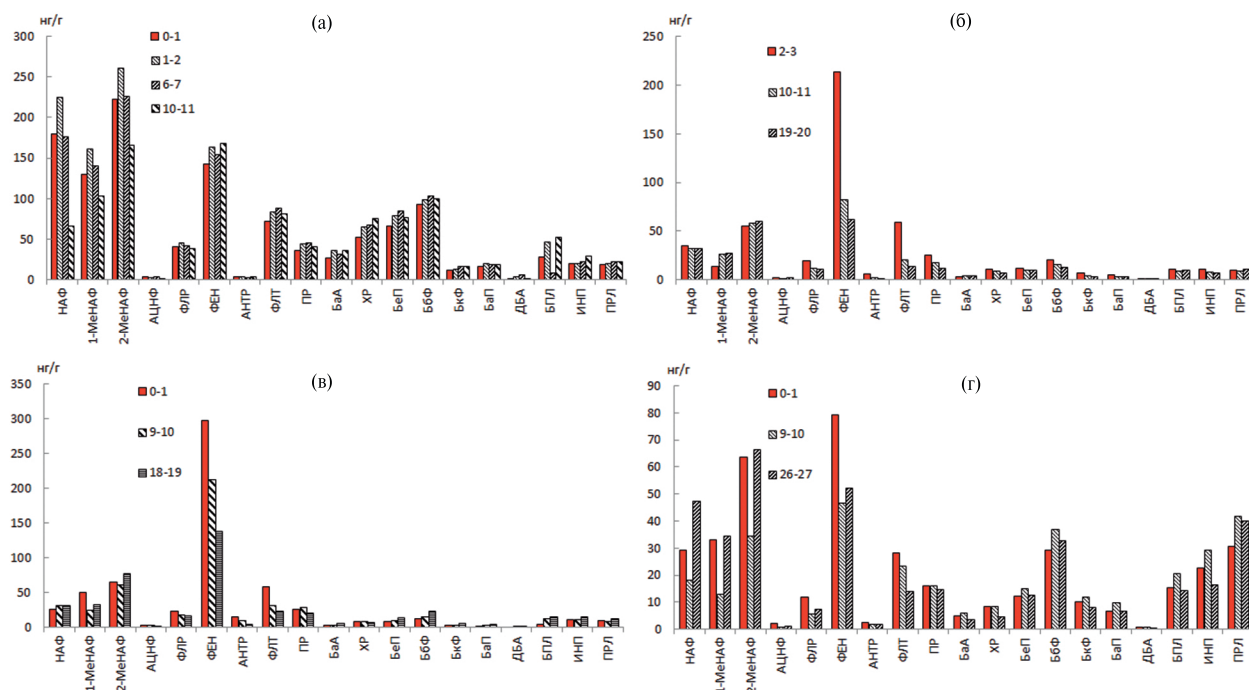


Рис. 3. Изменение состава ПАУ с глубиной захоронения на станциях 7063 (а), ст.7094 (б), ст. 7102 (в) и ст.7105 (г)

автохтонные процессы (рис. 2 б). Отношение L/H возрастало с глубиной захоронения от 0.95 до 1.85, достигая максимума на горизонте 23–24 см, так же, как отношение пристан/фитан, с максимальной величиной 0.85.

Иное распределение в толще осадка на ст. 7063 наблюдалось для ПАУ. Их концентрации резко уменьшались в поверхностных горизонтах (от 1224 нг/г до аналитического нуля), а на гор. 7–8 см, вновь возрастали, в нижнем слое керна полиарены отсутствовали. При этом в составе ПАУ к гор. 10–11 см. уменьшалось количество 2–4 кольчатых на фоне увеличения 5–6 кольчатых гомологов, так как отношение Σ легких/ Σ тяжелых уменьшалось с 1.6 до 1.0 (рис. 3 а). Примечательно, что в осадочной толще ст. 7063 наблюдалась зависимость между распределением $C_{орг}$ и влажностью осадка ($r = 0.58$, $n = 25$), и полностью отсутствовали связи между распределением АУВ и $C_{орг}$ ($r = -0.38$) и углеводородными классами: $r(\text{АУВ-ПАУ}) = -0.23$.

В поверхностном слое осадков на станциях 7068 и 7087, отобранных в покмарках Луми и Лунде, расположенных в зоне холодных метановых сипов, содержание АУВ было довольно низким, как в пересчете на сухую массу (36–43 мкг/г), так и в составе $C_{орг}$ (0.19–0.26%). В составе алканов преобладали низкомолекулярные гомологи.

В осадках бассейна Софии в Северном Ледовитом концентрации АУВ были еще ниже: 24–30 мкг/г. Тем не менее, в окисленном алевроито-пелитовом или темно-коричневого цвета на ст. 7078 увеличивалось содержание, как АУВ (62 мкг/г), так и ПАУ (1222 нг/г). Однако в составе $C_{орг}$ доля АУВ в этом районе не превышала 0.39%.

Содержание УВ повышалось на севере Баренцева моря в трогах Орли и Эрик-Эриксен: для АУВ до 73 мкг/г (ст. 7100), а для ПАУ до 1424 нг/г, (ст. 7101). В этом районе на акустических разрезах были выявлены многочисленные признаки неотектонической активности [16]. Формирование современной морфоструктуры и рельефа трогов происходит при непосредственном влиянии глубинных процессов.

Однако максимальное содержание ПАУ (1848–1918 нг/г), на фоне довольно низких концентраций АУВ (21–63 мкг/г), приурочено к шельфу Шпицбергена (станции 7090, 7091, 7095). Эта аномалия была отмечена ранее [2, 8, 17–19]. Уровни и состав полиаренов здесь формируют эродированные угольные породы архипелага. В составе ПАУ доминировали нафталин и его гомологи, образующиеся в осадочной толще, так как их количество практически не изменялось с глубиной захоронения (рис. 3 б).

Необычное распределение УВ в толще осадков (колонка 31 см) установлено на ст. 7102, расположенной на севере Баренцева моря восточнее о. Белый при пересечении трога Эрик Эриксен (рис. 1). Здесь в алевро-пелитовом биотурбированном иле содержание $C_{орг}$ неравномерно уменьшалось с глубиной захоронения в интервале 2.65–2.0%, в среднем 2.24, так же, как и АУВ – 47–22, в среднем 31 мкг/г. В составе алканов при переходе от окисленного ила к восстановленному и изменении Eh от 175 (гор. 0–1 см) до –137 (гор. 10–11 см) происходило резкое образование автохтонного алкана $n-C_{17}$. (рис. 2 в), и отношение C_{17}/C_{25} (2.25) в 4.7 раз превышало его значение по сравнению с гор. 9–10 см. Содержание ПАУ на ст. 7102 также уменьшалось в толще осадка: от 931 до 459 нг/г. Их концентрации возрастали при переходе от поверхностного окисленного к восстановленному слою (1–2 см) до 1686 нг/г. В отличие от ст. 7063 нафталины здесь не относились к доминирующим гомологам (рис. 3 в). Преобладал фенантрен, наиболее устойчивый и распространенный полиарен в донных осадках [1, 3].

Аномальное распределение концентраций ПАУ, которые увеличивались в нижних горизонтах керна (до 193 нг/г) было установлено в осадках ст. 7105 (рис. 3 г) [20]. Осадок на этой станции отличали довольно высокие концентрации $C_{орг}$ как в поверхностном (2.71%), так и в нижнем (25–26 см, 2.19%) горизонтах. Напротив, содержание АУВ было довольно низким, и их величины неравномерно уменьшались с 23 мкг/г до 14 мкг/г. Однако в составе алканов в нижних горизонтах колонки происходило образование автохтонных алканов (рис. 2 г) и отношение L/H на горизонте 26–27 см было почти в 2 раза выше (1.21), чем на горизонте 24–25 см (0.61). Здесь согласно данным спутниковой радиолокации было установлено локальное скопление нефтяных slicks. Полученные данные по составу УВ подтвердили, что пленки образованы природным нефтепроявлением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение УВ в голоценовых донных осадках Норвежско-Гренландского бассейна и Баренцева моря показало, что их происхождение существенно различается в зависимости от района исследования. Соотношение молекулярных маркеров свидетельствовало о первостепенном значении процессов, происходящих в осадочной толще. При этом, как АУВ, так и ПАУ активно образуются в толще осадков, особенно в местах

разгрузки флюидов. Кроме того на их распределение оказывает влияние литотип донных осадков, первичная продукция акватории, вклад терригенного ОВ, влияние бентосных организмов и бактерий. Из-за разного генезиса АУВ и ПАУ в большинстве районах отсутствовала связь между концентрациями этих углеводородных классов, а также между УВ и $C_{орг}$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят руководство 84 рейса НИС “Академик Мстислав Келдыш” М.Д. Кравчишину и А.А. Ключиткина, а также ст.н.с. Бudyko Д.Ф. за организацию и отбор проб донных осадков.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания Министерства науки и высшего образования РФ: тема № FMWE-2024-0020, обобщение материала – при поддержке Российского научного фонда: проект № 19-17-00234-П.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы утверждают об отсутствии у них конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Немировская И. А.* Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М.: Научн. мир, 2013. 432 с.
2. AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme). Ch. 4. Sources, Inputs and Concentrations of Petroleum Hydrocarbons, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and other Contaminants Related to Oil and Gas Activities in the Arctic. Oslo, 2007. 87 p.
3. *Yunker M. B., Macdonald R. W., Ross P. S. et al.* Alkane and PAH provenance and potential bioavailability in coastal marine sediments subject to a gradient of anthropogenic sources in British Columbia, Canada // *Org. Geochem.* 2015. № 89–90. P. 80–116.
4. *Решетников М. Г.* Климатическая политика в России: Наука, технологии, экономика // *Проблемы прогнозирования.* 2023. № 6. С. 6–10.
5. *Каминский В. Д., Супруненко О. И., Смирнов А. Н. и др.* Современное ресурсное состояние и перспективы освоения минерально-сырьевой базы шельфовой области российской Арктики // *Разведка и охрана недр.*, 2016. № 9. С. 136–142.
6. *Bambulyak A., Frantzen B., Rautio R.* Oil transport from the Russian part of the Barents region. Status

- Report. The Norwegian Barents Secretariat and Akvaplan-niva, Norway, 2015. 105 p.
7. Кравчишина М. Д., Клювиткин А. А. Основные научные проблемы осадконакопления в Европейской Арктике: материалы 84-го рейса НИС “Академик Мстислав Келдыш” // Геология морей и океанов. Материалы XXIV международной конференции (Школы) по морской геологии. М.: ИО РАН, 2022. С. 80–84.
 8. Немировская И. А., Храмова А. В. Углеводороды в воде и в донных осадках Норвежско-Баренцево-морского бассейна // Геохимия. 2023. Т. 61. № 2. С. 173–186. doi: 10.31857/S0016752523020073. EDN: CKZCHC.
 9. Гавшин В. М., Ланухов С. В., Сараев С. В. Геохимия литогенеза в условиях сероводородного заражения (Черное море). Новосибирск: Наука, 1988. 194 с.
 10. Rudels B., Meyer R., Fahrbach E., Ivanov V. V., Østehus S., Quadfasel D., Schauer U., Tverberg V., Woodgate R. A. Water mass distribution in Fram Strait and over the Yermak Plateau in summer 1997 // Ann. Geophys. 2000. V. 18. № 6. P. 687–705.
 11. Kudryavtseva E., Kravchishina M., Pautova L. et al. Sea Ice as a Factor of Primary Production in the European Arctic: Phytoplankton Size Classes and Carbon Fluxes // J. Mar. Sci. Eng., 2023. V. 11. № 11. 2131. <https://doi.org/10.3390/jmse11112131>
 12. Olli K., Riser W., Wassmann C., Rat'kova T., Arashkevich E., Pasternak A. Seasonal variation in vertical flux of biogenic matter in the marginal ice zone and the central Barents Sea // J. Mar. Syst. 2002. V. 38. № 1–2. P. 189–204.
 13. Birgel D., Stein R., Hefter J.. Aliphatic lipids in recent sediments of the Fram Strait/Yermak Plateau (Arctic Ocean): composition, sources and transport processes // Marine Chemistry. 2004. V. 88. № 3–4. P. 127–160.
 14. Schneider A., Panieri G., Lepland A. et al. Methane seepage at Vestnesa Ridge (NW Svalbard) since the Last Glacial Maximum // Quat. Sci. Rev. 2018. V. 193. P. 98–117.
 15. Szybor K., Rasmussen T. L. Diagenetic disturbances of marine sedimentary records from methane-influenced environments in the Fram Strait as indications of variation in seep intensity during the last 35 000 years // An international journal of Quaternary research. 2016. V. 46. № 2. P. 212–228. <https://doi.org/10.1111/bor.12202>.
 16. Мороз Е. А. Новейшая тектоника северо-западной окраины баренцевоморского шельфа // Мониторинг науки и технологии. Науки о Земле. 2016. № 4 (29). С. 6–13.
 17. Dahle S., Savinov V., Klungsøyr J., Boitsov S., Plotitsyna N., Zhilin A., Savinova T., Petrova V. Polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in the Barents Sea sediments: small changes over the recent 10 years // Mar. Biol. Res. 2009. № 5. P. 101–108.
 18. Morgunova I. P., Petrova V. I., Litvinenko I. V., Kursheva A. V., Batova G. I., Renaud P. E., Granovitch A. I. Hydrocarbon molecular markers in the Holocene bottom sediments of the Barents Sea as indicators of natural and anthropogenic impacts // Mar. Poll. Bull., 2019. V. 149, № 12. 110587. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110587>
 19. Boitsov S., Klungsøyr J., Jensen H. Background concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in deep core sediments from the Norwegian Sea and the Barents Sea: a proposed update of the OSPAR commission background values for these sea areas // Chemosph. 2020. № 251. P. 1–12.
 20. Немировская И. А., Иванов А. Ю. Верификация данных дистанционного зондирования для определения природы углеводородов (на примере Баренцева моря) // Доклады РАН. Науки о Земле. 2022. Т. 507. № 1. С. 104–109.

NATURE OF HYDROCARBONS IN BOTTOM SEDIMENTS OF THE SEAS OF THE EUROPEAN ARCTIC

I. A. Nemirovskaya[#], A. V. Khramtsova, Corresponding Member of the RAS S. K. Gulev

Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences

[#]*E-mail: nemir44@mail.ru*

The concentrations and composition of hydrocarbons (aliphatic – AHCs and polycyclic aromatic – PAHs) were determined using molecular markers in bottom sediments of the Greenland-Norwegian basin and the Barents Sea (cruise 84 of the R/V Akademik Mstislav Keldysh 2021). The research covered: the deep-sea part of the Greenland Basin, the northern part of the East Greenland Ridge, the near-fault zone in the area of the junction of the Mohn and Knipovich ridges, the Western and Northwestern extremities of the Svalbard shelf (the Vestnese Ridge, the Ermak Plateau, the Sofia Basin and the Hinlopen Trough), the Fram Strait, the Orly Trench area with the intersection of the Erik-Eriksen Trough and the central part of the Barents Sea. The distribution of HCs is determined by the processes occurring in the sedimentary strata (changes in Eh and fluid flows), and, to a lesser extent, by the lithotype of sediments. Therefore, in the thickness of sediments, autochthonous components are formed in the composition of alkanes, and naphthalenes in the composition of PAHs.

Keywords: aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons, Greenland-Norwegian basin, the Barents Sea, bottom sediments, fluid flows