

Содержание и природа углеводородов во взвеси поверхностных вод и донных осадках Керченского пролива

И. А. Немировская*, П. О. Завьялов*,
Б. В. Коновалов*

Приведены результаты изучения содержания и состава углеводородов во взвеси поверхностных вод и в поверхностном слое донных осадков в Керченском проливе в июле 2020 г. в сравнении с 2019 г. и с более ранними исследованиями в других районах Черного моря. Несмотря на высокие концентрации алифатических углеводородов (особенно в водах самого пролива — в среднем 78 мкг/л и в грубозернистых осадках — 47 мкг/г), состав алканов не соответствовал нефтяному из-за быстрой трансформации нефтяных алифатических углеводородов. Использование факторного анализа показало, что основной источник загрязнения — пирогенный (от транспорта), в меньшей степени — нефтяной.

Ключевые слова: Керченский пролив, нефтяное загрязнение, алифатические и полициклические ароматические углеводороды, схема течений.

DOI: 10.52002/0130-2906-2022-6-66-78

Введение

Многолетний спутниковый мониторинг показал, что скопления нефтяных пленок в российском секторе наблюдаются в Керченском проливе и припортовых акваториях Новороссийска и Туапсе [3, 7], где расположены наиболее крупные нефтяные терминалы. Керченский пролив — это коридор, соединяющий Азовское море с Черным. Здесь расположены комплекс по перекачке нефти, якорные стоянки судов — все это создает потенциальную угрозу разливов нефти, которые уже происходили в этом районе [9]. С учетом удельной аварийной потери (30 т на 1 млн. т перевозимых нефтепродуктов [14]) суммарный объем аварийных разливов в российском секторе может составлять около 7500—9000 т/год [1, 14].

Необходимость дноуглубительных работ, которые сопровождаются дампингом изъятых грунтов, гидротехническое строительство, высокая плотность населения, а также поступление углеводородов (УВ) из грязевых вулканов в акватории Керченского пролива также оказывают влияние на его экосистему [2, 8, 13, 19]. Поэтому особое внимание уделяется исследованию загрязненности этого района моря нефтяными углеводородами ([5, 11, 17] и др.).

* Институт океанологии им. П. П. Ширинова Российской академии наук; e-mail: nemir44@mail.ru (Немировская Инна Абрамовна).

С целью изучения уровней загрязнения и происхождения УВ (алифатических — АУВ и полициклических ароматических — ПАУ) в июле 2020 г. проведено изучение их содержания во взвеси поверхностных вод и в донных осадках в районе Керченского пролива в сравнении с данными, полученными в этом районе в марте и сентябре 2019 г., а также в разные годы в других районах Черного моря.

Из-за многокомпонентности нефти суммарный анализ УВ может представлять интерес лишь на начальных стадиях исследования загрязнений. Тем не менее в большинстве отечественных работ для диагностики нефтяного загрязнения используют оценку АУВ ([5, 11, 12, 17] и др.), которые относятся к макрокомпонентам в нефти. Однако значительный природный фон АУВ и изменчивость их содержания и состава под влиянием различных процессов в море делают такую оценку нефтяного загрязнения во многом непрезентативной [10]. Поэтому все чаще при исследовании нефтяного загрязнения определяют либо два основных углеводородных класса — АУВ и ПАУ [10, 20, 21, 29, 32, 34, 34, 35], либо только ПАУ, которые относятся к стойким органическим загрязняющим веществам ([22, 25, 26, 31] и др.).

Проблема применения маркеров в составе УВ сводится к выявлению основных их источников: петрогенных, пирогенных и биогенных [12, 18, 21].

Материалы и методика исследования

Пробы воды отбирали пластиковыми батометрами на гидрологических станциях. Взвесь отфильтровывали под давлением 0,2 атм на стекловолоконные фильтры Whatman GF/F диаметром 47 мм, высушивали силикагелем и хранили в морозильнике. Анализ состава взвеси, осажденной на фильтрах, проводили в условиях стационарной лаборатории.

Поверхностный слой донных осадков отбирали дночерпателем Ван-Вина и замораживали при $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Если были видны поверхностные слои разного цвета, то отбирали верхний рыжий окисленный слой и восстановленный серый слой. Для анализа в стационарной лаборатории пробы замораживали, сушили при температуре $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, определяя влажность осадков.

Фильтры во влажном состоянии фотометрировали на спектрофотометре СФ-14 ЛОМО. Полученные спектры поглощения света в видимой области использовали для расчета общей концентрации взвеси ($C_{\text{вв}}$), ее минеральной ($C_{\text{вмв}}$) и органической ($C_{\text{вов}}$) фракций в соответствии с методикой [6].

Из проб взвесей и высушенных при $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ проб донных осадков (фракция 0,25—0,5 мм) на ультразвуковой бане “Сапфир” метилхлоридом экстрагировали суммарную фракцию (липиды). Углеводороды выделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле: АУВ — гексаном, а ПАУ — смесью гексана с бензолом (3 : 2) [33]. Концентрацию липидов (до колоночной хроматографии на силикагеле) и АУВ (после колоночной хроматографии) определяли ИК-методом на спектрофотометре IRAffinity-1 (“Shimadzu”) 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 “Экрот”). Чувствительность метода —

4 мкг/мл экстракта [10]. Этот метод используется в качестве арбитражного при анализе нефтяных углеводородов [5].

Суммарную концентрацию ПАУ определяли флуоресцентным методом на приборе Trilogy 7200-000 фирмы “Turner”. В качестве стандарта использовали нефтепродукт в гексане (ГСО 7950). Этот метод рекомендован МОК/ВМО для определения нефтепродуктов в морских водах и донных осадках [15].

Органический углерод ($C_{орг}$) в донных осадках определяли методом сухого сжигания на анализаторе АН-7560 (Россия). Для пересчета концентраций АУВ в осадках в концентрацию $C_{орг}$ использовали коэффициент 0,86 [10].

Состав алканов определяли методом газовой хроматографии на приборе “Кристалл-Люкс 4000-М” (Россия) с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой 30 м \times 0,22 мм (фирма “Supelco”) с фазой: 5% фенила и 95% метилполисилоксана, при программировании температуры от 60 до 300°C, со скоростью 8 C/мин, газ-носитель — гелий (скорость прохождения газа 1,5 мл/мин).

Содержание и состав ПАУ определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографе LC-20 Prominence (“Shimadzu”) с колонкой Envirosep RP, при температуре термостата колонки 40 C, с флуоресцентным детектором RF-20A в градиентном режиме (от 50% объемной доли ацетонитрила в воде до 90%). Скорость потока элюента — 1 см³/мин. Расчет проводили с помощью программного обеспечения LC Solution. Калибровали прибор при помощи индивидуальных ПАУ (фирма “Supelco”) и их смесей. В результате были определены индивидуальные полиарены, рекомендованные EPA (Environmental Pollution Agency) [25]: нафталин (Н), 1-метилнафталин (Н1), 2-метилнафталин (Н-2), аценафтен (АЦНФ), флуорен (ФЛР), фенантрен (Ф), антрацен (АН), флуорантен (ФЛ), пирен (П), бенз(а)антрацен (БаА), хризен (ХР), бенз(е)пирен (БеП), бенз(а)пирен (БаП), дибенз(а, h)антрац (ДБА), бенз(g, h, i)перилен (БПЛ), индено[1,2,3-с, d]пирен (ИНП), бенз(б)флуорантен (ББФ).

Результаты и их обсуждение

В июле 2020 г. в Керченском проливе установлена максимальная концентрация АУВ — 254 мкг/л (станция 24) (рис. 1а). На станциях 1, 5 их средние концентрации значительно ниже, 67 и 47 мкг/л соответственно. В апреле 2019 г. они изменялись в интервале 110—186 мкг/л, с максимумом у м. Такыл (табл. 1), а в Феодосийском заливе — 70—110 мкг/л. К сентябрю 2019 г. произошло некоторое уменьшение их концентраций (55—138 мкг/л). Однако даже самые низкие значения превышали ПДК для нефтяных углеводородов — 50 мкг/л.

В Керченском проливе также повышена доля АУВ в составе липидов, в среднем 72% по сравнению с 38% в центральной части моря. Последнее может косвенно указывать на присутствие нефтяных загрязняющих веществ, так как при их поступлении повышается доля УВ в составе липидов [10]. Во взвеси поверхностных вод наиболее высокие концентрации АУВ установлены непосредственно в Керченском проливе (рис. 1а).

Несмотря на столь высокие концентрации АУВ, состав алканов не соответствовал плавному распределению гомологов, характерному для неф-

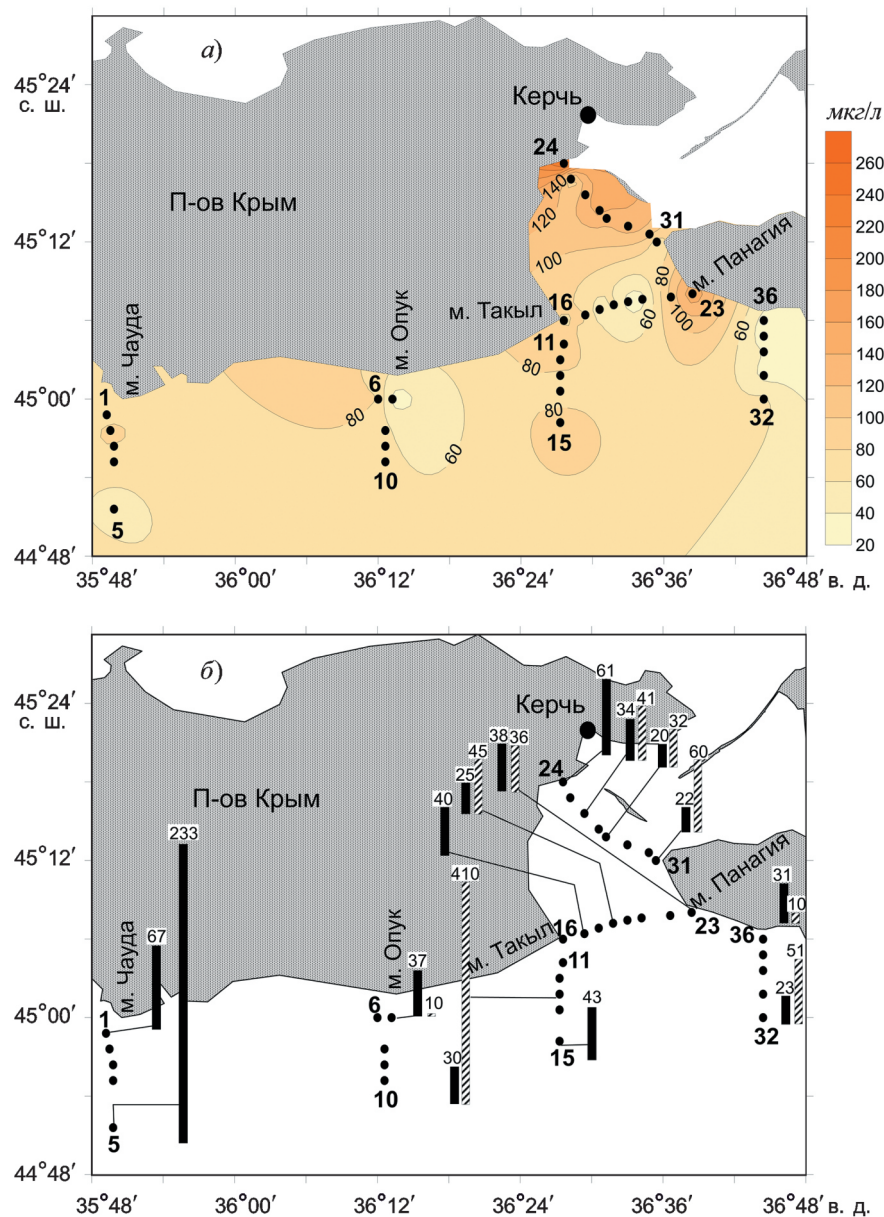


Рис. 1. Распределение концентрации алифатических углеводородов (мкг/л) во взвеси поверхностных вод (а), концентраций алифатических (мкг/г, над красными столбцами) и полициклических ароматических углеводородов (нг/г, над заштрихованными столбцами) в поверхностном слое донных осадков в июле 2020 г. (б).

Точки — гидрологические станции 1—36.

тяных углеводородов (рис. 2а, б). В большинстве проб их распределение бимодально, что может указывать на смешанный генезис алканов. В низкомолекулярной области доминировали либо четные автохтонные алканы $n\text{-C}_{16}$, -C_{18} , -C_{22} (рис. 2а), возникающие при микробной трансформации АУВ, либо $n\text{-C}_{17}$, указывающий на включение алканов фито- и зоопланкто-

Таблица 1

**Концентрации органических соединений и взвеси в поверхностных водах
в разных районах Черного моря**

| Год, месяц | АУВ, мкг/л | | Липиды, мкг/л | | Хл. “а”, мкг/л | | Взвесь, мг/л | |
|--------------------------------------|------------|---------|---------------|---------|----------------|---------|--------------|---------|
| | интервал | среднее | интервал | среднее | интервал | среднее | интервал | среднее |
| Керченский пролив | | | | | | | | |
| 2019, IV | 69—186 | 102 | 91—266 | 141 | 0,13—2,89 | 0,76 | 0,51—3,21 | 1,39 |
| 2019, IX | 55—138 | 93 | 95—213 | 159 | 0,13—1,55 | 0,46 | 0,32—3,48 | 0,99 |
| 2020, VII | 28—254 | 78 | 59—449 | 137 | 0,03—0,66 | 0,18 | 0,66—2,43 | 1,18 |
| 2021, VII | 32—214 | 74 | 81—316 | 133 | 0,20—3,39 | 0,78 | 0,36—3,48 | 1,20 |
| Феодосийский залив | | | | | | | | |
| 2015, V | 14—90 | 35 | 32—213 | 83 | 0,03—0,28 | 0,12 | 0,44—2,38 | 1,2 |
| 2016, V | 16—179 | 64 | 54—300 | 131 | 0,21—0,45 | 0,32 | 0,38—1,57 | 0,90 |
| 2016, IX | 19—92 | 51 | 47—326 | 134 | 0,17—0,81 | 0,42 | 0,40—2,22 | 1,14 |
| 2017, V | 11—29 | 18 | 59—125 | 87 | 0,13—0,26 | 0,20 | 0,28—1,10 | 0,66 |
| Район Туапсе, устье р. Псеузастье | | | | | | | | |
| 2018, V | 29—288 | 99 | 16—32 | 26 | 0,18—0,27 | 0,24 | 0,46—1,86 | 0,76 |
| Район Туапсе, устье р. Туапсе | | | | | | | | |
| 2018, VI | 39—1136 | 241 | 19—275 | 76 | 0,32—6,41 | 1,91 | 0,65—16,2 | 3,69 |
| Прибрежная акватория Крымского п-ова | | | | | | | | |
| 2018, XII | 16—51 | 32 | 53—113 | 78 | Не определяли | | 0,16—0,62 | 0,30 |
| Большой Сочи | | | | | | | | |
| 2013, V | 19—238 | 58 | 58—743 | 185 | 0,14—0,37 | 0,27 | 1,38—31,57 | 8,07 |
| 2014, V | 4—675 | 49 | 9—876 | 120 | 0,25—2,46 | 1,05 | 1,16—8,69 | 3,16 |
| 2015, VI | 14—33 | 24 | 28—119 | 63 | 0,06—0,54 | 0,19 | 2,1—73,5 | 23,6 |
| Центральная часть Черного моря | | | | | | | | |
| 2015, IX | 9—21 | 14 | 24—47 | 37 | 0,01—0,22 | 0,14 | 0,24—0,38 | 0,28 |

на [23, 27, 32, 35]. Низкомолекулярные автохтонные гомологи доминировали только на станциях 23 и 24, а среднее значение отношения $L/H = (C_{9-24}) / (C_{25-35})$ составило 0,76. При этом фитан, имеющий преимущественно нефтяное происхождение [23, 32, 35], преобладал над пристаном только в отдельных пробах непосредственно в Керченском проливе. Вместе с тем низкие значения коэффициента изопреноидности $K_i = (i-C_{19} + i-C_{20}) / (C_{17} + C_{18})$ — в среднем 0,31 — указывали на слабую трансформацию н-алканов. В высокомолекулярной области преобладала серия нечетных гомологов (н- C_{25} — C_{33}). Довольно низкие значения SP_i (отношение нечетных к четным гомологам в высокомолекулярной области) — 0,86—2,29 — типичны для фильтрационных взвесей [10, 30].

Суммарные концентрации ПАУ, определенные флуоресцентным методом, в поверхностных водах в 2020 г. изменялись от 0,10 мкг/л (станция 6) до 0,55 мкг/л (станция 25), т. е. их содержание было значительно ниже концентраций АУВ, несмотря на то что этим методом определяют все флуоресцирующие в этих условиях соединения. Полициклические ароматические углеводороды в меньшей степени распространены в природе, и в нефти их содержание, как правило, также ниже, чем АУВ [21, 22]. Они бо-

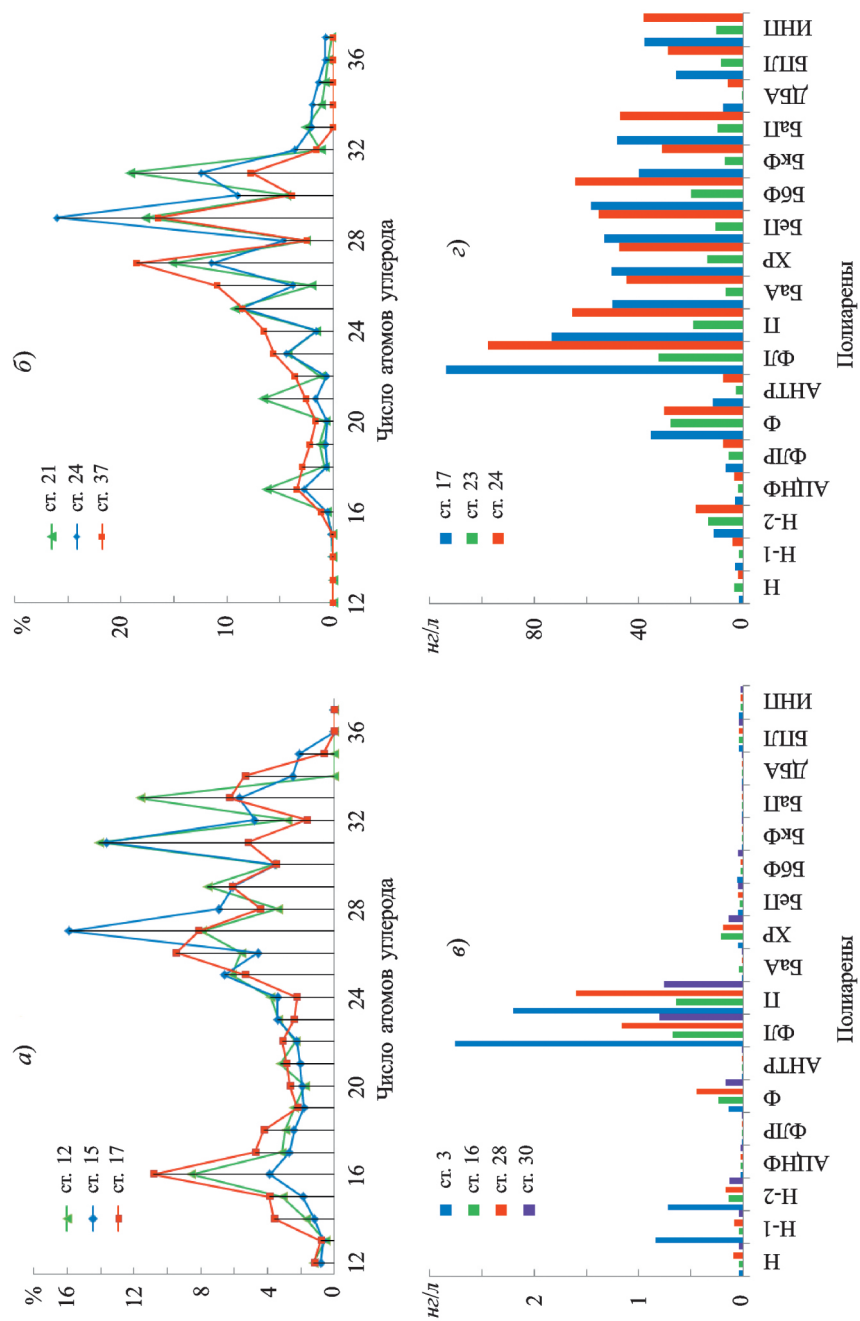


Рис. 2. Состав алканов (а, б) и полициклических ароматических углеводородов (в, г) во взвеси поверхностных вод (а, в) и в поверхностном слое донных осадков (б, г) на отдельных станциях в июле 2020 г.

лее устойчивы к разложению по сравнению с другими углеводородными классами.

Несмотря на различные источники поступления УВ распределение суммарных концентраций АУВ и ПАУ в основных чертах совпадало (основной источник ПАУ — продукты сгорания топлива и нефтяное загрязнение, а АУВ — биосинтез планктонными организмами и нефтяное загрязнение). Тем не менее не наблюдалось значимой корреляции между их распределением: коэффициент корреляции $r = 0,33$ (количество проб $n = 25$) при значимости $P = 0,95$.

Содержание ПАУ, определенное в отдельных пробах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, во взвеси поверхностных вод колебалось в интервале 5—17 нг/л . В их составе доминировали флуорантен и пирен (рис. 2в), которые образуются в высокотемпературных процессах горения. Отношение ФЛ/(ФЛ + П) изменялось на разных участках Керченского пролива в сравнительно узком интервале: 0,57—0,63, что присуще свежему загрязнению, так как в пробах трансформированных ПАУ концентрации флуорантена значительно выше, чем пирена [10, 18]. Низкие значения отношения нафталинов/Ф (0,05—0,11) могут указывать на незначительное включение нефтяных полиаренов.

Донные осадки Керченского пролива представлены в основном крупнозернистыми отложениями. Прибрежная, довольно узкая мелководная полоса дна пролива сложена песками, которые распространяются до глубин 3—5 м. Поэтому содержание $C_{\text{орг}}$ было низким, изменялось в интервале 0,02—1,43% и в среднем составляло 0,45% (табл. 2). От съемки к съемке состав поверхностного слоя осадков различался мало. Несмотря на это,

Таблица 2
Содержание органических соединений в поверхностном слое
донных осадков

| Год, месяц | n | Алифатические УВ, мкг/л | | C _{орг} , % | | Алифатические УВ, % | |
|--------------------------------------|----|-------------------------|---------|----------------------|---------|---------------------|---------|
| | | интервал | среднее | интервал | среднее | интервал | среднее |
| Керченский пролив | | | | | | | |
| 2019, IV | 17 | 1—50 | 21 | 0,02—1,34 | 0,49 | 0,35—4,25 | 0,90 |
| 2019, IX | 11 | 16—63 | 38 | 0,12—1,43 | 0,63 | 0,33—2,44 | 0,80 |
| 2020, VII | 20 | 12—233 | 47 | 0,08—0,68 | 0,34 | 0,40—9,38 | 1,93 |
| Феодосийский залив | | | | | | | |
| 2015, V | 9 | 17—80 | 33 | 0,39—1,16 | 0,88 | 0,17—0,73 | 0,35 |
| 2016, V | 16 | 3—95 | 35 | 0,18—1,30 | 0,92 | 0,11—0,63 | 0,31 |
| 2017, V | 18 | 9—31 | 26 | 0,42—1,22 | 0,73 | 0,14—0,50 | 0,30 |
| Прибрежная акватория Крымского п-ова | | | | | | | |
| 2017, XII | 5 | 36—64 | 47 | 1,10—4,40 | 3,10 | 0,09—0,28 | 0,17 |
| 2018, XII | 10 | 27—147 | 56 | 0,23—2,06 | 0,23 | 0,17—1,07 | 0,45 |
| Район Туапсе | | | | | | | |
| 2018, V—VI | 10 | 5—358 | 71 | 0,30—14,21 | 3,00 | 0,08—0,37 | 0,18 |
| Примечание. n — количество проб. | | | | | | | |

среднее содержание $C_{\text{орг}}$ в июле 2020 г. было в 1,8 раз ниже (0,34%), чем в сентябре 2019 г. (0,63%), а АУВ, наоборот, — в 2,2 раза выше (47 мкг/г), чем в апреле 2019 г. (21 мкг/г).

Гранулометрический тип осадков оказывает значительное влияние на концентрации органических соединений [10]. Наблюдалась связь в распределении $C_{\text{орг}}$ и влажности осадков, зависящей от их состава, а коэффициенты корреляции для разных сезонов в поверхностном слое изменялись от 0,68 (июль 2020 г.) до 0,87 (сентябрь 2019 г.).

Концентрации АУВ в 2020 г. колебались от 12 до 233 мкг/г сухого веса (рис. 1б) с максимумом в илах у м. Чауда, где установлено наиболее высокое содержание за весь период наблюдения. Прямые измерения скорости течений, а также геострофические оценки указывают на существование струйного вдольберегового течения западного направления, переносящего азовоморские воды в сторону Феодосийского залива [4]. Последнее способствует аккумулярованию АУВ в районе м. Чауда и их поступлению в донные осадки в процессе седиментации.

В составе $C_{\text{орг}}$ наиболее высокая доля АУВ приурочена к осадкам в июле 2020 г. — в среднем 1,93% (табл. 2). На станциях 11, 17 и 15 в северной части полигона и непосредственно в Керченском проливе их доля в составе $C_{\text{орг}}$ превышала 1%, что характерно для осадков, загрязненных нефтяными углеводородами [10]. Для сравнения, относительное содержание АУВ в составе $C_{\text{орг}}$ в осадках Феодосийского залива и в устьевых участках рек вблизи Туапсе (Туапсе, Псежепсте и Шахе) было значительно меньше — в среднем 0,32 и 0,18% соответственно (табл. 2).

В меньшей степени (по сравнению с АУВ) изменялось содержание в донных осадках ПАУ: в 2020 г. 150—600 нг/г , в 4 раза (метод ВЭЖХ, рис. 1б). При этом отсутствовала связь в распределении АУВ и ПАУ ($r = -0,20$, $n = 12$). Гранулометрический тип осадка в меньшей степени влиял на состав ПАУ, так как максимальное их содержание установлено на станции 31 в песчанистом осадке с ракушкой при влажности 16,5%.

Состав алканов донных осадков отличался от их состава во взвеси. В низкомолекулярной области выделялся только гомолог фитопланктона $n\text{-C}_{17}$, но его концентрации были значительно меньше, чем во взвеси (рис. 2б).

При этом содержание $n\text{-C}_{16}$ понижено по сравнению с $n\text{-C}_{17}$, что может указывать на меньшую роль микробиальных процессов по сравнению со взвесью при формировании осадков УВ. В высокомолекулярной области алканов доминировали нечетные гомологи $n\text{-C}_{25}\text{—C}_{31}$. В процессе седиментации происходит разложение низкомолекулярных алканов. Поэтому отношение L/H в донных осадках меньше (0,08—0,54), а значения CPI , наоборот, больше (1,36—4,99), чем во взвеси (0,33—1,43 и 0,86—2,29 соответственно).

Состав ПАУ в донных осадках акватории Керченского пролива был более разнообразным по сравнению с взвесью (рис. 2з). Последнее обусловлено их большими концентрациями в осадках. Повышенное содержание нафталинов, маркирующих нефтяные УВ [21, 22], присуще также донным осадкам непосредственно в Керченском проливе (14,6—23,0%). Несколько меньше их концентрации у м. Чауда на станции 1 — 7,9—8,4% (в разные сезоны).

Несмотря на широкий диапазон концентраций суммы ПАУ, корреляционный анализ показал наличие тесных связей между отдельными полиаренами. Минимальную степень связи с суммой ПАУ демонстрируют нафталин и его гомологи — наиболее легкие, летучие и растворимые из идентифицированных УВ [15, 28].

Для имеющегося массива данных был проведен расчет индикаторных соотношений индивидуальных ПАУ, что позволило определить их происхождение. Большая часть маркеров указывала на пирогенное происхождение полиаренов во взвесах и донных осадках. Особенно явно это подтверждается соотношением $FL/(FL + P)$, которое попадает в “пирогенный” интервал значений ($<0,5$, в среднем $0,2$) [18, 35]. На пирогенный источник ПАУ также указывало отношение $BaA/(BaA + Xp)$ — в среднем $0,6$. Часть маркеров свидетельствует о смешанном происхождении полиаренов (пирогенное + петрогенное), а часть характеризует подверженность фотолизу, обусловленному загрязнением от судов, работающих при сжигании топлива.

Таким образом, исследования установили высокие концентрации АУВ во взвеси поверхностных вод с максимальными величинами непосредственно в Керченском проливе (рис. 1а). Согласно ежемесячному мониторингу с апреля по октябрь 2019 г. на четырех станциях между портами Крым и Кавказ [5] средняя концентрация АУВ в растворенной форме составила 49 мкг/л ($1,0 \text{ ПДК}$), т. е. практически была в 2 раза меньше по сравнению с нашими данными (табл. 1). Обусловлено это тем, что в прибрежных акваториях, где много взвеси, такие гидрофобные соединения, как АУВ, содержатся преимущественно во взвешенной форме. Тем не менее, значения, превышающие ПДК в растворенной форме, были зафиксированы в 54 пробах (28% от 192 проб) во все месяцы наблюдений и были примерно одинаковыми в поверхностном и в придонном горизонтах [5].

Необходимо отметить, что концентрации взвеси в Керченском проливе были выше, чем в других районах исследуемой акватории. Так, в июле 2020 г. средние концентрации для различных фракций взвесей в Феодосийском заливе составили в мг/л : $C_{\text{ВВ}} = 1,30$, $C_{\text{БМБ}} = 1,10$, $C_{\text{ВОВ}} = 0,16$, а в Керченском проливе эти величины составили: $C_{\text{ВВ}} = 1,7$, $C_{\text{БМБ}} = 1,5$, $C_{\text{ВОВ}} = 0,21$ с максимумом на станции 24 соответственно $C_{\text{ВВ}} = 2,43$, $C_{\text{БМБ}} = 2,13$, $C_{\text{ВОВ}} = 0,31$. Керченский пролив также характеризовался сезонными изменениями концентрации изучаемых соединений, за исключением двух прибрежных станций в юго-восточной части разреза (станции 30 и 31, рис. 1). Можно отметить относительное постоянство концентраций $C_{\text{ВОВ}}$ на каждом из разрезов и несущественные различия между их средними величинами для разных сезонов.

Интенсивность бактериальной трансформации УВ увеличивается с повышением температуры воды [10, 23], поэтому в поверхностных водах в составе алканов наблюдалось увеличение доли четных низкомолекулярных гомологов. Ранее также было отмечено, что в водах Черного моря в составе алканов в низкомолекулярной области доминировали гомологи $n\text{-C}_{16}$, -C_{17} , -C_{18} , имеющие автохтонное происхождение [11, 12, 17].

В донных осадках концентрации АУВ также превышали фоновый уровень, который в песчанистых осадках составляет 10 мкг/г [5, 32]. Несмот-

ря на столь высокие концентрации АУВ, трансформация нефтяных УВ в морской среде и на границе вода — дно приводит к радикальному изменению их первоначального химического состава. В основном эти процессы происходят за счет потери легких фракций и растворения [10, 12]. В результате состав алканов не соответствовал нефтяному.

В сравнительно мягких условиях образования сырой нефти формируются преимущественно алкил-замещенные низкомолекулярные арены, такие как нафталин и его гомологи. Их доля в июле 2020 г. на станции 28 достигла 23%, что может указывать на смешанный генезис полиаренов.

Особенности циркуляции вод в Керченском предпроливье и неоднородность поля скоростей в поперечном сечении пролива способствуют концентрированию большинства загрязняющих веществ не только в самом проливе, но и в западной части исследованного района у мысов Чауда и Такыл [4]. Изучение динамики движения водных масс в самом Керченском проливе показало классический тип водообмена между двумя бассейнами с разной плотностью вод. Здесь наблюдается разнонаправленный двухслойный поток, когда более легкая вода образует течение на поверхности, в то время как более тяжелая движется в противоположном направлении в придонном слое. В Керченском проливе такие ситуации тоже реализуются. Численное моделирование установило, что около 47% времени в году течение через пролив движется из Азовского в Черное море, а из Черного в Азовское море — около 41% времени в году, в 12% случаев западная и восточная части пролива заняты течениями противоположного знака.

В донных осадках концентрации АУВ и $C_{орг}$ уменьшались в 2019 г. при переходе от окисленного к восстановленному слою, а содержание ПАУ, наоборот, увеличивалось в этих слоях. Последнее, видимо, определяется повышенной эмиссией полиаренов в 1950-е годы, вызванной сжиганием угля [15].

Необходимо отметить, что благодаря грубодисперсному составу осадков содержание ПАУ в акватории Керченского пролива было меньше, чем в других районах Черного моря. В частности, в илистых осадках румынского шельфа их концентрации (сумма 16 ПАУ) изменялись в интервале 141—6983 $нг/г$, а в Стамбульском проливе в Турции (сумма 8 ПАУ) — в интервале 0,4—1703 $нг/г$ [31].

В силу своих структурных особенностей ПАУ наиболее репрезентативно отражают кинетику процессов вертикальной и горизонтальной миграции естественных и антропогенных потоков УВ [18, 24, 26, 35]. Индикаторные соотношения состава ПАУ, применяемые для выявления источников антропогенного загрязнения, указали на высокотемпературные процессы сжигания топлива [24], так как большинство проб указывают на пирогенный генезис ПАУ. Подтверждением этому может быть также распределение суммарной концентрации ПАУ. Наиболее высокие уровни загрязнения установлены на станциях с заиленными осадками: 5, 24 и 37 (рис. 1б). Основной источник загрязнения — поступление продуктов сгорания топлива при деятельности судов. Этот же вывод был сделан при исследовании черноморского шельфа Румынии [31], где соотношения маркеров в составе ПАУ донных осадков указали, что источник загрязнения — высокотемпературные пиролитические процессы. При этом донные осадки Чер-

номорского сектора Азии по данным 2011—2012 гг. классифицировали как загрязненные (17% проб) и сильно загрязненные (65%) [31].

Обнаружение нафталина и его гомологов во всех пробах в составе ПАУ донных осадков было неожиданным, так как они не были установлены во взвеси. Очевидно, при небольших глубинах происходит концентрирование этих аренов, поступающих при эксплуатации судов в донные осадки. Частично петрогенный характер ПАУ в осадках Керченского пролива определен также на основе соотношений Ф/АН и АН/(АН + Ф).

Изучение гидрологии пролива показало, что характер течения через пролив мало зависит от речного стока в Азовское море и определяется прежде всего ветром [12]. Модельные расчеты с реальным форсингом за 1992—2017 гг. продемонстрировали, что в 47% случаев в проливе формируется однонаправленное течение из Азовского моря в Черное, в 41% случаев — однонаправленное — из Черного в Азовское, а в 12% случаев западная и восточная части пролива заняты течениями противоположного знака. Также установлено, что загрязнения из района Керченского пролива могут вовлекаться в Основное Черноморское течение и переноситься по всему круговороту на временных масштабах 5—7 месяцев.

Выводы

Воды и осадки акватории Керченского пролива отличаются высокими концентрациями АУВ, превышающими ПДК для нефтяных углеводородов (50 мкг/л). Из-за быстрой трансформации состав алканов не соответствует нефтяному. Причем в самом проливе их концентрации были выше (в пересчете на литр и в составе липидов) по сравнению с другими станциями полигона. Поступление загрязняющих веществ в морскую среду повышает содержание АУВ в воде и донных осадках, создавая современный углеводородный фон.

Загрязняющие вещества в большей степени оказывают влияние на состав более устойчивого углеводородного класса — ПАУ. Невысокие концентрации ПАУ в воде (5—9 нг/л) и в донных осадках (1—728 нг/г, метод ВЭЖХ) обусловлены как схемой течений, так и грубодисперсным составом отложений Керченского пролива.

Согласно составу ПАУ в пробах донных отложений в акватории Керченского пролива загрязнение оценивается как смешанное с доминированием пирогенного, в меньшей степени — как нефтяное, подвергшееся влиянию процессов трансформации. Наиболее вероятный источник загрязнений — поступление углеводородов от сжигания судового топлива.

Исследования проведены при поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения 075-15-2021-941 и государственного задания.

Литература

1. Воробьев В. Л., Акимов В. А., Соколов Ю. И. Предупреждение и ликвидация аварийных разливов нефти и нефтепродуктов. — М., Ин-октаво, 2005, 368 с.
2. Еремеев В. Н., Иванов В. А., Ильин Ю. П. Океанологические условия и экологические проблемы Керченского пролива. — Морской экологический журнал, 2003, т. 2, № 3, с. 27—39.
3. Иванов А. Ю., Кучейко А. А., Филимонова Н. А., Кучейко А. Ю., Евтушенко Н. В., Терлеева Н. В., Ускова А. А. Пространственно-временное распределение пленочных загрязнений в Черном и Каспийском морях по данным космической радиолокации: сравнительный анализ. — Исследование Земли из космоса, 2017, № 2, с. 13—25.
4. Ижицкий А. С., Завьялов П. О. Гидрофизическое состояние вод Феодосийского залива в мае 2015 г. — Океанология, 2017, т. 57, № 4, с. 538—545.
5. Качество морских вод по гидрохимическим показателям. Ежегодник 2019. /Под ред. А. Н. Коршенко. — М., Наука, 2020, 281 с.
6. Коновалов Б. В., Кравчишина М. Д., Беляев Н. А., Новигатский А. Н. Определение концентрации минеральной взвеси и взвешенного органического вещества по их спектральному поглощению. — Океанология, 2014, т. 54, № 4, с. 704—711.
7. Лаврова О. Ю., Митягина М. И., Костяной А. Г. Спутниковые методы выявления и мониторинга зон экологического риска морских акваторий. — М., ИИ РАН, 334 с.
8. Ломакин П. Д., Спиридонова Е. О. Природные и антропогенные изменения в полях важнейших абиотических элементов экологического комплекса Керченского пролива в течение двух последних десятилетий. — Севастополь, ЭКОСИ'Г, Гидрофизика, 2010, 118 с.
9. Матишов Г. Г., Инжебейкин Ю. И., Савицкий Р. М. Воздействие на среду и биоту аварийного разлива нефтепродуктов в Керченском проливе в ноябре 2007 г. — Водные ресурсы, 2013, т. 40, № 3, с. 259—273.
10. Немировская И. А. Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). — М., Научн. мир, 2013, 432 с.
11. Немировская И. А., Завьялов П. О., Храмцова А. В. Углеводороды в водах и донных осадках Керченского пролива. — Водные ресурсы, 2021, № 2, с. 263—272.
12. Немировская И. А., Онегина В. Д., Коновалов Б. В. Углеводороды во взвеси и осадках различных районов российского сектора Черного моря. — Морской гидрофизический журнал, 2017, № 4, с. 48—60.
13. Овсяный Е. И., Коновалов С. К., Митропольский А. Ю., Контельянец Е. А. Органический углерод и карбонатность современных донных отложений Керченского пролива. — Геохимия, 2015, № 12, с. 1120—1131.
14. Патин С. А. Нефть и экология континентального шельфа. — М., ВНИРО, 2017, т. 1, 327 с.
15. Ровинский Ф. Я., Теплицкая Т. А., Алексеева Т. А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. — Л., Гидрометеиздат, 1988, 224 с.
16. Справочники и руководства. МОК/ВМО. — Париж, Юнеско, 1984, № 13, 34 с.
17. Темердашев З. А., Павленко Л. Ф., Корпакова И. Г., Ермакова Я. С., Экилик В. С. Генезис углеводородов в воде и донных отложениях Азовского и Черного морей. — Экологическая химия, 2017, т. 26, № 2, с. 101—108.
18. Хаустов А. П., Редина М. М. Геохимические маркеры на основе соотношений концентраций ПАУ в нефти и нефтезагрязненных объектах. — Геохимия, 2017, т. 55, № 1, с. 57—67.
19. Шнюков Е. Ф., Пасынков А. А., Любичкий А. А., Иноземцев Ю. И., Рыбак Е. Н., Кузнецов А. С. Грязевые вулканы на Прикерченском участке шельфа и материкового склона Черного моря. — Геология и полезные ископаемые Мирового океана, 2010, № 3, с. 28—36.
20. Alberty R. A. and Reif A. K. Standard chemical thermodynamic properties of polycyclic aromatic hydrocarbons and their isomer groups. I. Benzene series. — J. Phys. Chem. Ref. Data, 1988, vol. 17, No. 1, pp. 241—253.

21. **AMAP** (Arctic Monitoring and Assessment Programme). Chapter 4. Sources, Inputs and Concentrations of Petroleum Hydrocarbons, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Other Contaminants Related to Oil and Gas Activities in the Arctic. — Oslo, Norway, 2007.
22. **AMAP** (Arctic Monitoring and Assessment Programme): Chemicals of Emerging Arctic Concern (2016). — Oslo, Norway, 2017, 353 p.
23. **Corner E. D.** Pollution studies with marine plankton. Part 1. — *Adv. Marine Biology*, 1978, vol. 15, pp. 289—380.
24. **Kucuksezgin F., Pazi I. Gonul T., and Duman M.** Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in Cilician Basin shelf sediments (NE Mediterranean). — *Mar. Poll. Bull.*, 2013, No. 1—2, pp. 330—335.
25. **Monitoring of Hazardous Substances in the White Sea and Pechora Sea: Harmonisation with OSPAR's Coordinated Environmental Monitoring Programme (CEMP).** — Tromso, Akvaplan-niva, 2011, 71 p.
26. **Morales-Coselles C., Yunker M. B., and Ross P. S.** Identification of spilled oil from the MV Marathassa (Vancouver, Canada 2015) using alkylPAH, isomer ratios. — *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 2017, No. 73, pp. 118—130.
27. **Nishumura M. and Baker E. W.** Possible origin of n-alkanes with remarkable even-to-odd predominance in recent marine sediments. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1986, vol. 50, No. 2, pp. 299—305.
28. **Parra Y. J., Oloyede O. O., Pereira G. M., de Almeida Lima P. H. A., da Silva Caumo S. E., Morenikeji O. A., and de Castro Vasconcellos P.** Polycyclic aromatic hydrocarbons soils and sediments in Southwest Nigeria. — *Environ. Poll.*, 2020, vol. 259, No. 4.
29. **Readman J. W., Fillmann G., Tolosa I., et al.** Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. — *Mar. Pollut. Bull.*, 2002, vol. 44, No. 1, pp. 48—62.
30. **Saliot A., Goutx M., Fefrier A., et al.** Organic sedimentation in the water column in the Arabian Sea: Relationship between the lipid composition of small and large-size, surface and deep particle. — *Mar. Chem.*, 1982, vol. 11, No. 3, pp. 257—278.
31. **Tiganus M., Coatu V., Lazar L., Oros A., and Daiana A.** Identification of the sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Romanian Black Sea sector. — *Cercetari Marine*, vol. 43, pp. 187—196.
32. **Tolosa I., Mora S., Sheikholeslami M. R., Villeneuve J., Bartocci J., and Cattini C.** Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. — *Mar. Pol. Bull.*, 2004, vol. 48, pp. 44—60.
33. **Venkatesan M. J. and Kaplan I. R.** Distribution and transport of hydrocarbons in surface sediments of the Alaskan outer continental shelf. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1982, vol. 46, pp. 2135—2149.
34. **Wakeham S. G.** Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea. — *Mar. Chem.*, 1996, vol. 53, No. 2, pp. 187—205.
35. **Yunker M. B., Macdonald R. W., Ross P. S., Sophia C. Johannessen B., and Neil D.** 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, vol. 89—90, pp. 80—116.