

НЕФТЯНЫЕ АГРЕГАТЫ НА ПЛЯЖАХ БАЛТИЙСКОГО МОРЯ

© 2011 г. И. А. Немировская

Институт океанологии Российской академии наук

117997 Москва, Нахимовский просп., 36

Поступила в редакцию 21.12.2009 г.

Приведены результаты исследования нефтяных агрегатов на пляжах Балтийского моря (лето 2008 г.) в сравнении с другими прибрежными районами. Установлено, что нефтяные агрегаты в концентрациях 0.01–1.2 г/погонный метр на пляжах Самбийского п-ова соответствуют среднему уровню загрязнения пляжей. Показано, что наряду с выветриванием происходит довольно быстрое разложение четных высокомолекулярных гомологов в составе алканов нефтяных агрегатов. Поэтому используемые молекулярные маркеры не являются однозначными показателями происхождения углеводородов.

Ключевые слова: нефтяные агрегаты, углеводороды, трансформация, аккумуляция, происхождение.

Нефтяные агрегаты – одна из наиболее распространенных форм нефтяного загрязнения. Они встречаются в поверхностных водах, как в прибрежных районах, так и в пелагиали различных районов Мирового океана [3, 6, 17, 22, 24, 27]. Нефтяные агрегаты образуются при трансформации нефтяных пленок в море и при перевозке нефти в танкерах. При балластировке и очистке танков агрегаты попадают в море. Поэтому их распределение связано с танкерными перевозками и основными течениями. К наиболее загрязненному району относится Северная Атлантика (между Гибралтаром и Азорскими островами), максимальные концентрации агрегатов тяготеют к таким судоходным районам как Саргассово и Средиземное моря. Индийский и Тихий океаны загрязнены в меньшей степени, агрегаты практически не встречаются в водах, омывающих Антарктиду [17]. Нефтяные агрегаты выносятся из динамически активных зон и накапливаются в относительно спокойных районах и на побережье [1, 6, 27, 28]. Особенно загрязнены внутренние моря с интенсивным судоходством и развитой прибрежной промышленностью.

Поступление углеводородов (УВ) из агрегатов в воду незначительно и не превышает в течение года 1 мг из 1 г нефтеостатка [10]. Не наблюдается корреляции между концентрациями УВ в воде и в нефтяных агрегатах. Это указывает на различные источники и пути миграции этих форм нефтяного загрязнения [23]. Вследствие сорбции агрегатами фитопланктона, минеральной взвеси и развития

колоний организмов с карбонатным или кремнистым скелетом происходит их погружение и, в конечном счете, оседание на дно. В прибрежных зонах жидкие агрегаты просачиваются в толщу осадков, освобождаясь от летучих компонентов, образуют затвердевшую смесь песка и мазута [1].

Агрегаты загрязняют пляжи, создавая помехи для рекреации. В некоторых случаях загрязнение пляжей связывают не только с морскими перевозками и авариями, но и с последствиями добычи нефти и газа на морском шельфе [12, 14] или с природными высачиваниями из толщи осадков [6, 9, 18, 33]. В частности, в прол. Санта-Барбара (Калифорния, США) на участке протяженностью ~1.5 км ежедневный поток УВ составляет 10–15 т/сут [33]. Столь большое количество поступающих УВ обусловлено небольшими глубинами залегания нефтеносных пластов, благоприятной тектонической и литологической ситуацией. Например, в Мексиканском зал. выходы нефти связаны с диапирами соли (отложений триаса и юры с глубиной залегания 6–9 км), где глубина залегания купола не превышает 200 м [22, 33]. В современных донных осадках (ДО) над диапирами были обнаружены полужидкие нефтяные комки. Их скопления наблюдали в поверхностном слое ДО Мексиканского зал. и в вертикальном разрезе колонок ДО до 2 м. Количество УВ, ежегодно высачивающихся со дна в океанские воды, по последним оценкам составляет 600 тыс. т, т.е. 46% суммарного поступления (1300 тыс. т) [25]. Ранее ежегодное количество поступающих таким образом УВ оценивалось в 260 тыс. т (11% при суммарном поступлении 2350 тыс. т) [17].

Единовременное поступление больших масс нефтепродуктов наблюдается при аварийных разливах в прибрежных районах, где по статистике

Работа выполнена при финансовой поддержке компании ООО «ЛУКОЙЛ-КМН», РФФИ (проекты 08-05-00094а, 09-05-13510-офи_ц); Программы № 20 фундаментальных исследований Президиума РАН.

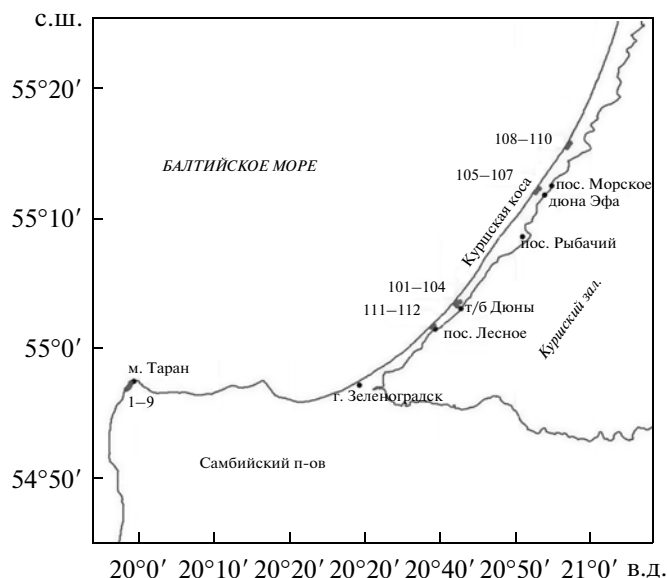


Рис. 1. Карта-схема отбора проб на пляжах Самбийского п-ова. 1–9 и др. – номера проб.

происходит большинство аварий [5, 27, 28]. Так, после аварии в Балтийском море танкера “Глобе Асси-ми” на пляжи литовского и частично латвийского побережий в районе Клайпеды было выброшено ~5.5 тыс. т из 16493 т разлившего топочного мазута. Проведенные исследования показали, что из-за многократных штормовых выбросов толщина пляже-вых отложений приобрела слоистый вид с прослой-ками мазута от 0.1–0.2 до 10–20 см (слои мазута от-мечались на 14 из 24 разрезов) [5, 6]. Слои загряз-ненного песка составил в среднем 0.4–0.6 м, в некоторых местах достигая 0.8–1.0 м, а содержание песка в агрегатах – 60–70%.

С целью изучения загрязненности российского побережья Балтийского моря в 2008 г. были прове-дены исследования нефтяных агрегатов на пляжах Самбийского п-ова (лето 2008 г.) (рис. 1).

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Пробу осредняли перемешиванием, взвешивали и УВ экстрагировали трижды хлористым метиле-ном на ультразвуковой бане “Сапфир”. Раствори-тель отфильтровывали, определяли количество пес-ка по разности между первоначальным весом и ве-сом фильтра. Фильтрат упаривали на роторном испарителе, растворяли в 5 мл четыреххлоритого уг-лерода, для анализа отбирали 0.5 мл. Отдельные уг-леводородные фракции выделяли методом коло-ночной хроматографии на силикагеле: алифатиче-ские УВ (АУВ) – гексаном, а полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) – смесью гек-сана с бензолом (3 : 2) [6]. Содержание АУВ опреде-ляли ИК-методом (в эквиваленте смеси Симмарда: 37.5% изооктана, 37.5% гексадекана, 25% бензола)

при длине волны 2930 см^{-1} на приборе IR–435 Shi- madsu. Чувствительность метода – 1 мкг/мл экс- тракта. Содержание алканов определяли методом капиллярной газовой хроматографии (колонка длиной 30 м, жидкая фаза ZB-5, программирование температуры от 100 до 300°C со скоростью 8°/мин) на хроматографе Intersmat GC 121-2.

Содержание и состав ПАУ определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на приборе Милихром-А02, снабженным колонкой пронтосил-120-5- C_{18} AQ. В качестве элю-ента использовали смесь ацетонитрила с водой в градиентном режиме (от 75 до 100% ацетонитрила). Измерения проводили при 254 нм; идентификацию осуществляли по времени выхода индивидуальных полиаренов, полученных из лаборатории EPA (En- vironmental Protection Agency, США). В результате были идентифицированы следующие незамещен-ные полиарены: нафталин (Н), фенантрен (Ф), ан- трацен (А), флуорантен (ФЛ), пирен (П), трифени- лен (ТР), хризен (ХР), перилен (ПЛ), бенз(а)пирен (БП), 1,12-бензперилен (БПЛ). Подробности мето- дики описаны в [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Самбийский п-ов находится на оконечности российского участка Куршской косы. Песчаные пляжи представляют собой пологие участки берега, в районе м. Таран – шириной 5–12 м, в остальных районах – до 30–60 м. У м. Таран агрегаты встреча- лись как в виде “нефтяных россыпей” – небольших выветренных комков в зоне заплеска, так и в виде отдельных лепешек по ширине пляжа (рис. 2а). С удалением вглубь пляжа агрегаты были более круп- ные. На Куршской косе скопления нефтяных агре- гатов наблюдались, в основном, в полосах макси- мального прибоя (рис. 2б). Волнением они выбра- сывались на берег, и на некотором расстоянии от уреза были видны черные аккумулятивные полосы шириной 3–7 м. Деформация волн на подводном склоне имеет вид многократного забуривания, и на глубинах 0–3 м возникает волна перемещения. В результате все крупные предметы выбрасываются на берег. Агрегаты на берегу перемешивались с пес- ком или повторно смывались на дно шельфа после- дующими штормами.

На абразионных клифовых сильно разрушаемых и на абразионных уступовых (умеренно размывае- мых) участках пляжей агрегатами был загрязнен лишь поверхностный слой (0–5, реже 0–10 см). На этих участках побережья агрегаты, выброшенные на берег, под влиянием вдольбереговых и ветровых те- чений переносились на аккумулятивные участки и здесь, в зоне активной волновой деятельности, скапливались прослойками. Наиболее высокая кон- центрация была установлено в районе дюны Эфа,

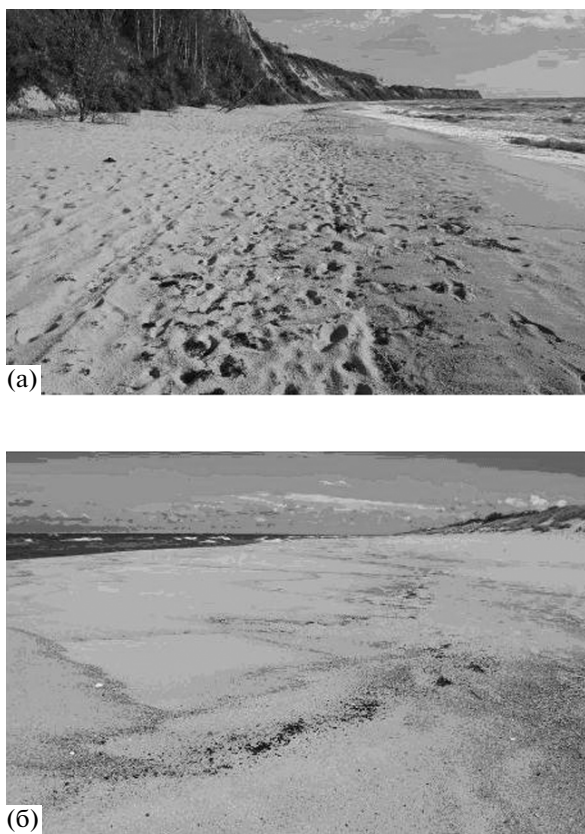


Рис. 2. Нефтяные агрегаты на пляже в районе м. Таран (а) (проба 1) и в районе пос. Морское на Куршской косе (б) (проба 106).

где на 80-м участке пляжа около авантюны (~35 м от уреза воды) за один день было собрано 2.5 кг агрегатов (или 31.2 г/погонный метр). На пляже их перемещение происходило под воздействием водных потоков.

Собранные нефтяные агрегаты были разного вида. Некоторые из них представляли собой жидкие образования (2–3 см в диаметре), другие имели твердую консистенцию и представляли собой смесь нефтепродукта с песком. Наличие в агрегатах большого количества песка (от 13 до 93%) позволяет считать их носителями наносов – одной из форм переноса осадочного материала [2].

Количество УВ в нефтяных агрегатах изменялось в широком диапазоне: для АУВ – от 1.83 до 36.73 мг/г (табл. 1). Связано это с тем, что при трансформации нефти в наибольшей степени изменяется количество и состав УВ [6, 25]. В основном, это происходит за счет потери легких фракций и растворения. При этом легче всего деградируют н-алканы, затем – изо-алканы и потом – ароматические соединения. Для всех изученных проб агрегатов характерно отсутствие в хроматограммах алканов “горба” (смеси неразделенных в газовой хроматографии нафтеноароматических соединений) и

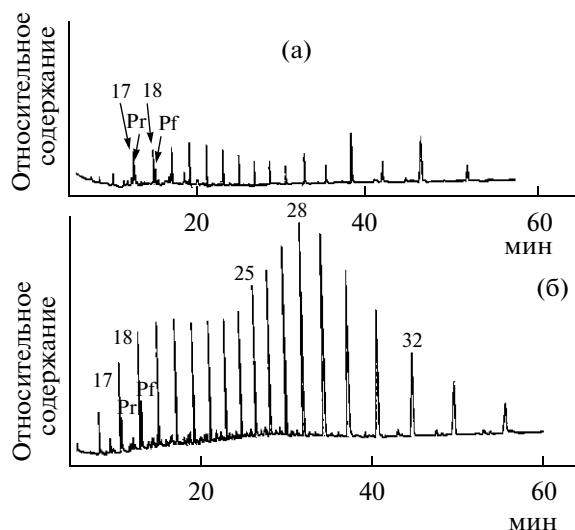


Рис. 3. Типичная хроматограмма алканов нефтяных агрегатов. а, б – пробы 1 и 109 соответственно.

преобладание высокомолекулярных гомологов (рис. 3). Однако конфигурация хроматограмм алканов и распределение молекулярных маркеров указывают на различный состав УВ (табл. 1, рис. 4). Считается, что в нефтях алканы имеют плавное распределение гомологов [6, 34] и отношение нечетных соединений к четным в высокомолекулярной области близкое ($СРІ = 1$). Для автохтонных алканов характерны максимумы в низкомолекулярной, а для аллохтонных – в высокомолекулярной областях.

В большинстве проб агрегатов в составе алканов отсутствуют максимумы. Процентное содержание гомологов ($C_{18}–C_{31}$) изменялось незначительно. В высокомолекулярной области значения $СРІ$ были близки к 1. Преобладание алканов $C_{26}–C_{29}$ может свидетельствовать о высокой степени выветривания УВ (рис. 4а, б). Однако наряду с типично нефтяным составом в пробах агрегатов 8, 109, 112 в высокомолекулярной области преобладали нечетные алканы, что характерно для аллохтонных соединений. Для проб агрегатов 1 и 109 значения $СРІ$ были даже <1 (табл. 1, рис. 4б). Видимо, наряду с выветриванием происходит довольно быстрое разложение четных высокомолекулярных гомологов. Было установлено, что даже в Арктике после разлива нефти в море Баффин в составе алканов прибрежных осадков доминировали аллохтонные гомологи [35]. При этом соотношение маркеров изменялось в широком диапазоне: отношение пристан/фитан ($i-C_{19}/i-C_{20}$) – от 5 до 15, а величина $СРІ$ – от 3 до 11. Близкие по составу АУВ результаты были получены в районах с постоянным поступлением загрязняющих веществ. В частности, в осадках дельты Северной Двины (весеннее половодье) и северного шельфа Каспийского моря (летняя межень) в составе алканов величины $СРІ$ также пре-

Таблица 1. Состав АУВ нефтяных агрегатов (здесь и в табл. 2 прочерк – УВ не обнаружены)

Проба	Описание пробы	АУВ, мг/г	Состав алканов					СРІ	доминирующие пики
			$C_{17}/i-C_{19}$	$C_{18}/i-C_{20}$	$i-C_{19}/i-C_{20}$	$(C_{15} + C_{22})/(C_{23} + C_{35})$			
1	Песок (13%) с мазутом	7.08	4.50	4.00	0.8	0.63	0.84	$C_{19}, C_{27}, C_{29}, C_{31}$	
4	Песок с мазутом (11%)	8.05	3.00	2.00	0.67	1.03	1.02	C_{23}	
8	Мазут (83%)	17.49	2.0	2.50	0.95	0.79	1.23	C_{24}	
102	Песок (85 %) с мазутом	6.00	0.71	0.66	0.53	0.45	1.11	$C_{26}-C_{29}$	
106	Песок (93%) с мазутом	1.83	2.00	1.88	0.76	0.77	1.11	C_{22}, C_{28}, C_{29}	
107	Песок (85%) с мазутом	7.57	1.04	1.12	0.63	0.72	1.14	C_{24}, C_{25}, C_{31}	
108	Песок (73%) с мазутом	11.03	1.52	1.53	0.91	1.33	1.16	$C_{19}, C_{25}-C_{27}$	
109	Выветренный мазут	36.73	2.6	2.55	0.73	0.45	0.68	C_{28}, C_{29}	
110	То же	8.05	4.00	1.67	0.33	0.33	1.91	C_{29}, C_{31}	
112	»	27.89	1.44	2.29	1.29	0.49	1.26	C_{27}, C_{29}	
9л*	Мелкозернистый песок	0.48	0.75	4.24	1.04	1.46	1.22	$C_{22}-C_{24}$	
11л*	То же	0.01	2.20	—	—	1.53	0.95	$C_{22}-C_{24}$	

* ДО, отобранные в районе платформы Д-6 Кравцовского месторождения.

вышли 1 (максимально – 6.97), что не соответствовало нефтяному распределению гомологов [7, 8].

Показателем биохимического превращения нефтяных УВ служит соотношение нормальных и изо-алканов, так как последние более устойчивы к биодеградации [9, 15, 24, 31]. В исследованных пробах отношения гептадекана к пристану C_{17}/Pr и октадекана к фитану C_{18}/Ph изменялись в интервале 0.71–4.50 и 0.66–4.00 соответственно. За исключением пробы 102, эти отношения >1, что может указывать на незначительное биохимическое разложение АУВ. Изменение величин этих отношений зависит от степени трансформации агрегатов.

Кроме того, в исследованных авторами нефтяных агрегатах в низкомолекулярной области (рис. 4б, пробы 1 и 108) наблюдался автохтонный максимум при $n-C_{19}$, имеющий микробальное происхождение. Для начальной стадии преобразования алканов характерно повышение величины СРІ в низкомолекулярной и снижение в высокомолекулярной областях хроматограмм [9, 15]. Нефтяные алканы могут способствовать интенсификации биохимических процессов, приводящих к образованию и изменению состава УВ. Это еще раз подтверждает избирательный характер испарения и биодеградации алканов, которое зависит не только от факторов среды, но и состава нефтепродуктов. В частности, количество алканов в легкой иранской нефти на побережье Средиземного моря в течение 30 дней (ноябрь–декабрь) уменьшилось на 70% [21], в дальнейшем скорость их деградации снижалась. На скорость биологической деградации УВ влияет растворимость индивидуальных соединений, количество кислорода, биогенных веществ,

pH, температура воды [32]. Дальнейшая деградация нефтяных агрегатов лимитирована их составом и площадью поверхности, поэтому они долгое время сохраняются в морской экосистеме [6]. Было установлено, что в течение 8 мес. после аварии танкера “Глобе Ассими” (в зимне–весенний период) практически не изменились отношения C_{17}/Pr и C_{18}/Ph , т.е. разложение нефтепродуктов происходило за счет выветривания низкомолекулярных n-алканов [5]. Лишь летом с увеличением температуры возросли процессы микробиологического окисления, и эти отношения уменьшились. Через 13 мес. после разлива в спектре алканов изосоединения стали занимать доминирующее положение. Изменения к этому времени оказались настолько кардинальными, что алканы по составу уже не соответствовали алканам мазута. В то же время доля масляно-смолистой фракции даже через 13 мес. после аварии составила 90%. По-видимому, изменение структурно-группового состава – процесс в достаточной степени длительный. В Арктике даже через 8 лет после аварии “Эксон Валdez” в ДО наименее выветренной оказалась асфальтеновая фракция битумоидов [24].

Содержание ПАУ (табл. 2) в нефтяных агрегатах изменялось в диапазоне 44–1066 нг/г. Вариации их концентраций оказались выше, чем у АУВ: стандартное отклонение ($\sigma = 455$ нг/г) соизмеримо со средней величиной (453 нг/г). Обусловлено это не только различным происхождением агрегатов. Концентрации полиаренов в природных объектах обусловлены не столько их содержанием в источниках эмиссии, сколько физико-химическими свойствами и воздействиями на них в водоеме солнечного излучения, температуры, наличие кислорода, микроорганизмов, растений, грибов и т. д. [6].

Содержание полиаренов в среднем изменялось в последовательности: Н(30%) > П(20) > Ф(18) > ФЛ(17) > АН(8) > БП(7%). Нефтяной генезис ПАУ отражает повышенное содержание Н и его алкилированных гомологов [6, 12, 35] или отношение Н/Ф, которое при значениях >1 маркирует невыветренные нефтепродукты [31]. В используемом методе ВЭЖХ определяем в основном незамещенные полиарены. В исследованных агрегатах отношение Н/Ф изменялось от 0.00 до 6.67 (табл. 2). Однако в большинстве проб оно было >1 и в среднем составило 1.8. Н – наиболее летучий из идентифицированных ПАУ и легко разлагается в воде. Поэтому его содержание в природных объектах, особенно летом, находится на грани чувствительности метода определения [8]. Видимо, этим можно объяснить его низкие концентрации в образцах 1 и 112. В тоже время в пробах 7 и 105 (жидкие комки) доля Н в составе ПАУ достигает 67%.

К доминирующим соединениям в составе ПАУ относятся также П, ФЛ и Ф. Считается, что высокие концентрации ФЛ и П (рис. 5) могут быть обусловлены поступлением с аэрозолями продуктов сгорания различных видов топлива [6, 16, 35]. ФЛ, как наиболее устойчивый из идентифицированных ПАУ, доминирует во многих водных объектах даже в районах, удаленных от источников загрязнения. В почвах вблизи источников горения доля П обычно выше, чем ФЛ [6]. Однако для исследованных нефтяных агрегатов также характерны высокие концентрации этих полиаренов, и в большинстве образцов ФЛ/П < 0.5, т.е. можно было бы предположить влияние на состав ПАУ пирогенных процессов. Видимо, так же как и для алканов нельзя однозначно использовать эти маркеры при интерпретации генезиса полиаренов. Ф распространен во всех объектах – как в природных, так и в находящихся под антропогенным влиянием, а также в нефтях, поэтому его высокие концентрации не являются неожиданными [35].

К минорным компонентам в составе ПАУ нефтяных агрегатов относится БП (в среднем 8%). По содержанию БП, обладающему наибольшей канцерогенной активностью среди незамещенных ПАУ, оценивается степень загрязнения среды канцерогенными полиаренами [6]. Поэтому при изучении ПАУ уделяется большое внимание БП. Однако в морских объектах доля БП обычно невелика и не превышает 15% общего количества ПАУ. Следует отметить, что биотические и абиотические природные процессы способствуют формированию современного биогенного фона БП и ПАУ в целом [4]. Присутствие полиаренов прослеживается даже во льдах Антарктиды, а также в слоях вечной мерзлоты 10000-летнего возраста [13].

Детальные исследования состава ПАУ нефтяных агрегатов на пляжах прол. Принца Вильяма (Аляска) после аварии танкера “Эксон Валдез” также по-

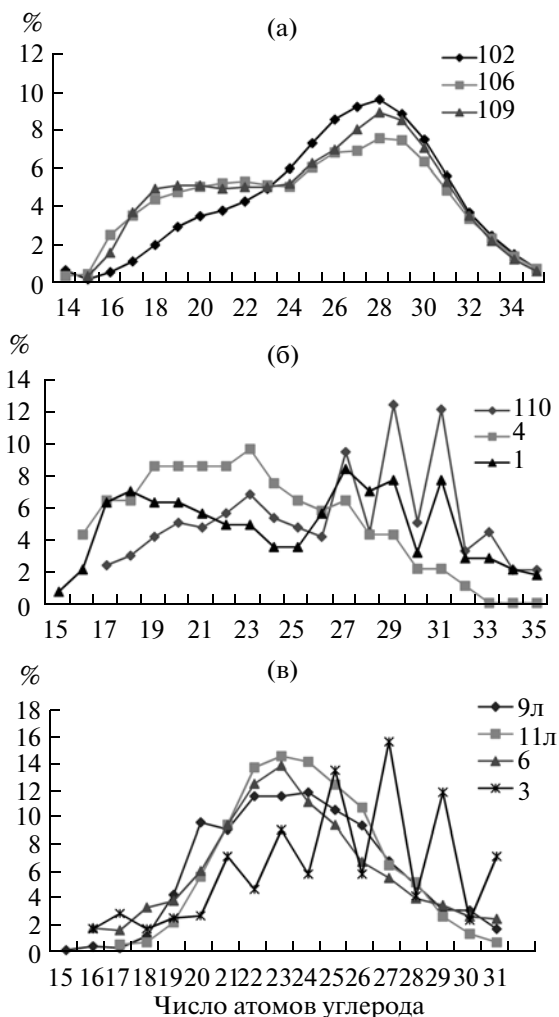


Рис. 4. Распределение алканов в нефтяных агрегатах с выветренным нефтяным (а), биотрансформированным (б) составом и из ДО (в). Здесь и на рис. 5: 1, 3, 4, 6, 9л, 11л, 13, 102, 106, 109, 110, 112 – номера проб. Пробы ДО 9л и 11л отобраны на полигоне в районе нефтяной платформы Д-6, пробы 3 и 6 – в районе Самбийского п-ова.

казали, что первоначально произошло уменьшение концентраций Н за счет растворения и выветривания [29, 30]. Со временем уменьшилось содержание как легких, так и тяжелых фракций. Затем в процессе фотоокисления и биodeградации снизилось количество алкилированных гомологов Н. Их концентрации оказались сравнимы с содержанием Ф, хотя в разлитой нефти последних было в три раза меньше. Потом уменьшались концентрации алкилированных гомологов ФЛ и Ф, содержащих 3, а через 8 лет – 4 бензольных кольца (хризены и нафтбензтиофены). Оказалось, что в условиях Арктики даже через 8 лет после разлива, несмотря на потерю низкомолекулярных полиаренов (преобладали сильно выветренные ПАУ), состав комков оставался “петрогенным”, так как доминировали ал-

Таблица 2. Содержание и состав ПАУ в нефтяных агрегатах

Проба	ПАУ, сумма	Н	Ф	АН	ФЛ	П	БП	Маркеры			
								мкг/г			
1	107	1	31	—	22	44	3	0.03	0.50	—	2.6
2	111	4	19	11	12	25	10	0.21	0.47	1.7	9.0
3	117	58	20	11	7	15	1	2.90	0.26	—	0.9
4	546	1	33	33	66	253	11	0.03	0.26	1.0	2.0
5	106	24	17	11	8	17	28	1.41	0.47	1.5	26.3
6	173	74	19	11	8	17	2	3.89	0.47	1.7	1.2
7	541	362	59	33	13	28	47	6.14	0.46	1.8	8.7
8	516	24	46	41	80	189	14	0.52	0.42	1.1	2.7
9	61	12	17	9	8	10	2	0.71	0.80	1.9	3.3
103	56	36	11	6	0.2	0.5	0	3.27	0.40	1.8	0.7
104	1066	106	598	0	66	69	197	0.18	0.96	—	18.5
105	940	620	93	52	39	88	42	6.67	0.44	1.8	4.5
109	485	0	15	73	166	88	0	0.00	1.89	0.2	0.0
110	1630	168	166	145	571	324	91	1.01	1.76	1.1	5.6
112	334	2	24	13	73	164	20	0.08	0.45	1.8	6.0

килированные гомологи П и ХР относительно незамещенных полиаренов [24].

Таким образом, нефтяные агрегаты можно отнести к постоянной форме загрязнения балтийских пляжей. Ранее на пляжах литовского побережья нефтяные агрегаты встречались в концентрациях от 0.03 до 3.18 г/погонный метр с более высоким содержанием в районе Клайпеды [6]. По существующей классификации пляжи Самбийского п-ова можно отнести к акваториям с низким и средним загрязнением (табл. 3) [27]. Неравномерное распространение нефтяных агрегатов на пляжах, скорее всего, указывает на ограниченные пути их миграции. Для сравнения, на песчаном пляже в зал. Болт Сирт (ливанское побережье Средиземного моря), протяженностью 235 м, после одного значительного волнения их содержание составило 12300 кг на 1 км пляжа; при другом более слабом волнении этого же направления — 3700 кг [2]. На размытых силь-

Таблица 3. Классификация побережья по загрязненности нефтяными агрегатами [27]

Концентрация, г/погонный метр	Уровень загрязнения
0–1	Незначительное
1–10	Низкое, фоновое
10–100	Среднее
>100	Высокое, не годится для рекреационных задач

ным штормом песчаных пляжах зал. Болт Сирт, где происходило образование небольших (до 1 м) обрывов, можно было видеть горизонты нефтяных образований мощностью до 5–6 см, протягивающихся по всему обрыву вдоль берега. В данном случае нефтяное загрязнение выступает как составная часть толщи отложений, одним из ее слоев.

Роль таких слоев сводится к замедлению химического обмена при формировании толщи отложений и образованию своеобразных водоупорных горизонтов. Агрегаты скапливаются на дне в трещинах песчаника, образуя вытянутые полосы. Перемещение агрегатов по дну происходит под воздействием придонных орбитальных волновых скоростей, а на пляже — под воздействием заплесков воды. В восточной части Средиземного моря на побережье Израиля также было установлено высокое накопление нефтепродуктов с аккумуляцией нефтяных агрегатов 3.5 кг/м береговой линии [19]. В прибрежной полосе северо-западной части Средиземного моря большая часть агрегатов концентрируется между Турцией и Кипром. Ежегодное общее поступление нефтепродуктов в Средиземное море оценивается в 880 тыс. т, из которых 180 тыс. составляют смоляные шары на пляжах, а 9 тыс. — плавает в море [17]. Характер морских течений и атмосферной циркуляции обуславливают перемешивание и перемещение нефтепродуктов по всей акватории моря, что приводит к загрязнению его шельфа и берегов.

Было установлено [20, 28, 29], что глубина захоронения нефтеостатков определяется энергией волнения моря, конфигурацией берега и видом осадка.

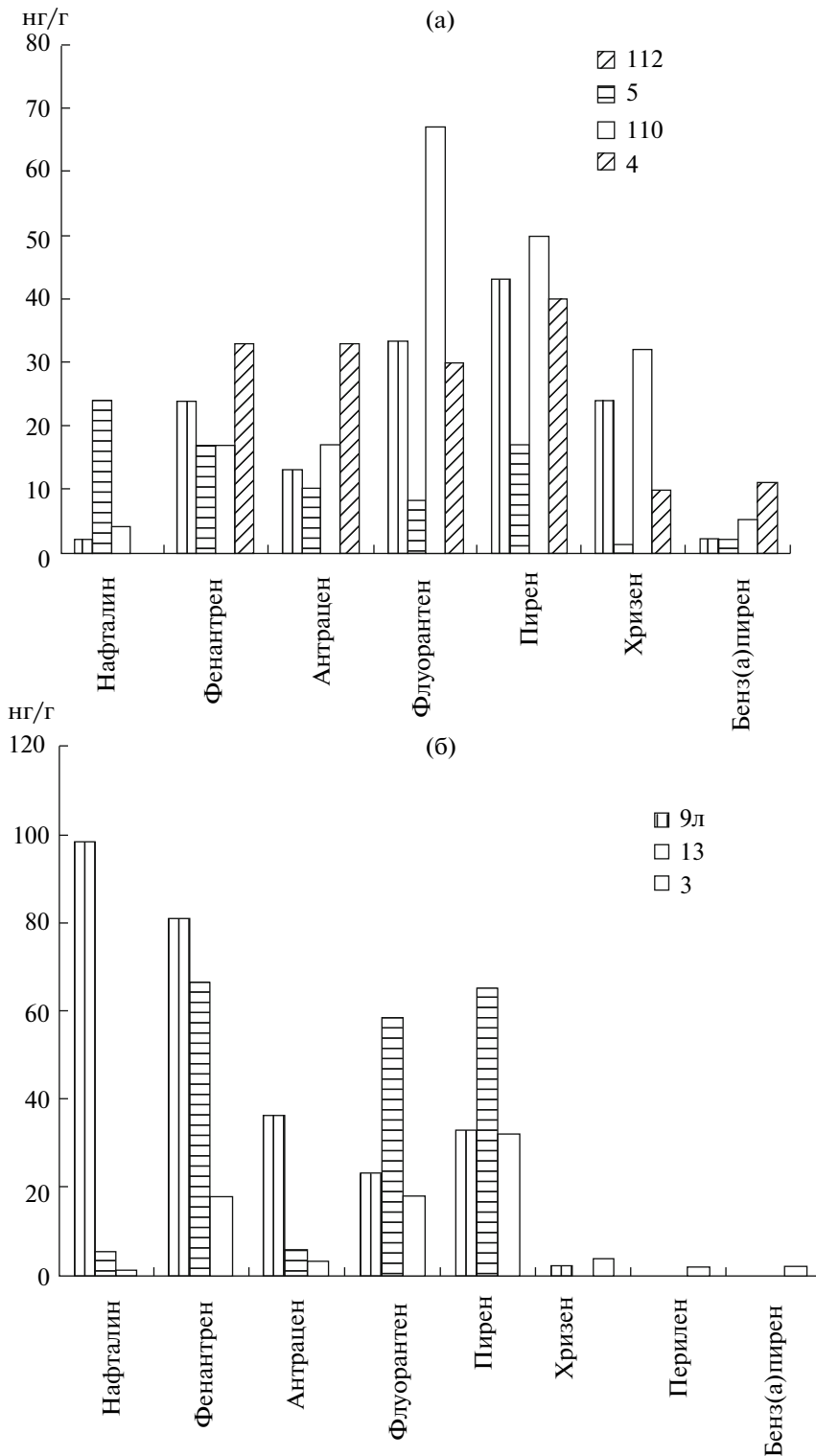


Рис. 5. Состав ПАУ в нефтяных агрегатах (а) и в ДО (б).

Максимальная глубина их захоронения приходится на участки побережья с высокой энергией волн и песчаным субстратом. К участкам побережья с обрывистыми берегами нефть не может приблизиться

из-за отражения волн, и побережье практически не загрязняется [3]. Механическое дробление агрегатов не играет существенной роли в их деструкции. Это относится как к высоковязким гудроновым аг-

регатам, так и к комочкам шоколадного мусса, которые выдерживают динамические нагрузки, возникающие при волнении моря [2]. В частности, при аварии танкера “Эксон Валдез” (37 тыс. т) объем загрязненного мазутом побережья составил $19 \text{ м}^3/\text{км}$, а при аварии танкера “Эрика” (20 тыс. т) – $53 \text{ м}^3/\text{км}$ береговой линии [28].

Нефтяные агрегаты, находящиеся в толще осадков, дольше сохраняют свою токсичность по сравнению с агрегатами, формирующимися в субаэральных условиях [1]. Очевидно, поэтому при выходе к линии уреза загрязненных нефтепродуктами осадков отмечается уменьшение численности рачков-бокоплавов. Кроме того, прослойки, состоящие из смеси мазута и песка, при разрыхлении даже в течение года приводят к образованию слика на поверхности воды.

Учитывая быструю трансформацию УВ в нефтяных агрегатах, довольно сложно судить об их происхождении. Только в момент поступления нефтяных загрязняющих веществ состав УВ таков, как в их источнике. Так, на основании состава УВ в смоляных агрегатах, собранных на побережье п-ова Малайзия, пришли к выводу, что западное побережье загрязняется, в основном, после промывки танкеров, так как по составу они были близки к сырой нефти [26]. На восточном побережье в качестве источников нефтяных агрегатов рассматриваются нефтяные платформы Южно-Китайского моря, так как их состав совпадал с нефтью из Суматры.

Путем сравнения УВ по составу с различными нефтепродуктами на пляжах Самбийского п-ова выделено 2 типа нефтяных агрегатов. К первому относятся нефтеостатки различной трансформации, которые могут быть обусловлены деградацией нефтепродуктов в прибрежной зоне (возможно, мазута). В этих пробах (8, 4, 110, 112) распределение гомологов бимодально (рис. 4). В низкомолекулярной области доминировали выветренные нефтепродукты с максимумом при $n\text{-C}_{19}\text{--C}_{21}$, а в высокомолекулярной – нечетные гомологи $n\text{-C}_{27}\text{--C}_{31}$, что характерно для терригенных УВ. Ко второму типу относятся образцы с преобладающим нефтяным (монотонным) распределением алканов. Возможно, эти нефтеостатки образовались при утечках нефтепродуктов с судов или при естественном высачивании нефти со дна моря в результате природной ее дистилляции в барьерной зоне вода–осадок. Затем эти нефтеостатки подверглись дальнейшему выветриванию. Поэтому хроматограммы алканов и ПАУ, выделенные из нефтяных агрегатов не соответствуют хроматограммам УВ ДО в районе Кравцовского месторождения (рис. 3–5). Максимум в хроматограммах агрегатов приурочен к гомологам $n\text{-C}_{26}\text{--C}_{29}$, а для АУВ ДО – к $n\text{-C}_{27}$, C_{29} .

Остатки нефтепродуктов с подобным составом УВ были обнаружены ранее в алевритовых ДО района Клайпеды, на пляжах в других районах Балтики

[9]. Механизм столь глубоких изменений УВ остается пока неизвестным, так как их состав принципиально не соответствует составу добываемых в этих районах нефтей. Представляется возможным существование природной дистилляции (фракционирования) нефти, при которой низкомолекулярные компоненты выносятся в придонную воду, а на горизонтах ДО с резким изменением Eh, как это наблюдается в осадочной толще в районе флюидов, происходит избирательное накопление высокомолекулярных алканов. Очевидно, состав высачивающихся УВ зависит от глубины залегания нефтеносных пластов, а также тектонической и литологической ситуации в районе.

Резюмируя приведенные данные, можно заключить, что нефтяные агрегаты можно отнести к заключительной форме миграции нефтепродуктов в процессе их трансформации в море. При аварийных разливах в прибрежных районах нефтепродукты оказываются на берегу. После аварии танкера “Глобе Ассими” очистка побережья закончилась вывозом с пляжа песчано-мазутной смеси. На побережье авария была ликвидирована, но ее последствия выявились уже на следующий год: во время сильного шторма на 25-км участке побережья с пляжей, дюн и береговых клифов было смыто >900 тыс. т песка. На абразионном участке Куршской косы длиной в 38 км в это же время было смыто только 250 тыс. т песка, т.е. пляж с ненарушенным профилем размывался в 6 раз меньше. При возникшем дефиците песчаного материала берег катастрофически разрушается.

В ноябре 2007 г. произошел аварийный разлив нефтепродуктов в Керченском прол. В море попало ~ 2 тыс. т мазута. Собрали только 103 м^3 мазутно-водной смеси. Большая же часть мазута оказалась на берегу и опустилась на дно. Так же как при аварии танкера “Глобе Ассими”, единственным средством борьбы стал вывоз с пляжей загрязненного песка. Даже через 25 лет не нашлось других средств борьбы с загрязнением пляжей, кроме механических. Поэтому нужно пытаться найти методы, не допускающие попадание агрегатов на побережье и преобразующие их в миграционные формы, наименее вредные для водоемов и водных организмов.

ВЫВОДЫ

Нефтяные агрегаты относятся к постоянной форме загрязнения балтийских пляжей. Содержание агрегатов на пляжах Самбийского п-ова ($0.01\text{--}31.2$ г/погонный метр) соответствует, по имеющейся классификации, среднему состоянию загрязнения [27]. Максимальное их количество установлено на аккумулятивном участке в зоне заплеска воды в районе м. Эфа.

Из-за многочисленности источников, формирующих интегральный состав УВ и быстрой их транс-

формации, используемые молекулярные маркеры не являются однозначными показателями их происхождения. По составу УВ выделено 2 типа нефтяных агрегатов. К первому относятся агрегаты, образованные при утечках нефтепродуктов и их деградации в прибрежной зоне, ко второму – образующиеся при высачивании нефти со дна.

Загрязнение пляжей зависит не только от количества поступившего нефтепродукта и его состава, метеорологической и гидродинамической ситуации в районе, но и от типа осадочных пород на побережье.

Очистка пляжа только механическим путем подрывает основы естественного динамического состояния береговой зоны, а его восстановление – процесс длительный и многолетний. Поэтому устойчивость нефтяных агрегатов необходимо учитывать при разработке средств, используемых для борьбы с последствиями нефтяных разливов.

Автор благодарит Е.В. Булычеву, А.Д. Гаврилову, Г.И. Сычкову (Институт океанологии РАН) за помощь в отборе проб и проведении анализов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айбулатов Н.А., Артюхин Ю.В. Геоэкология шельфа и берегов Мирового океана. СПб.: Гидрометеоздат, 1993. 304 с.
2. Айбулатов Н.А., Немировская И.А., Нестерова М.П. Особенности загрязнения северо-африканского шельфа Средиземного моря // Океанология. 1981. Т. 21. Вып. 5. С. 831–835.
3. Биологическое воздействие на загрязнения окружающей среды берега, образованные осадочными породами. Лондон: ИРЕСА, 2000. 24 с.
4. Герлах А.Г. Загрязнение морей. Диагноз и терапия. Л.: Гидрометеоздат, 1985. 263 с.
5. Катастрофа танкера “Глобе Ассими” в порту Клайпеда и ее экологические последствия. М.: Гидрометеоздат, 1990. 232 с.
6. Немировская И.А. Углеводороды в океане (снег–лед–вода–взвесь–донные осадки). М.: Науч. мир, 2004. 328 с.
7. Немировская И.А. Особенности распределения углеводородов в дельте Северной Двины во время половодья // Геохимия. 2011. № 2. С. 1–14.
8. Немировская И.А., Бреховских В.Ф. Генезис углеводородов во взвеси и донных осадках северного шельфа Каспийского моря // Океанология. 2008. Т. 48. № 1. С. 48–58.
9. Немировская И.А., Зарецкас С.А. Состав углеводородов донных осадков Балтийского моря // Океанология. 2001. Т. 41. № 1. С. 53–60.
10. Нестерова М.П., Мамаев А.Б., Матвейко П.Е. Процессы деструкции нефтяных агрегатов на поверхности моря // Океанология. 1984. Т. 34. Вып. 2. С. 289–294.
11. Симонейт Б.Р.Т. Органическая геохимия водных систем при высоких температурах и повышенных давлениях: гидротермальная нефть // Основные направления геохимии. М.: Наука, 1995. С. 236–259.
12. Atwood D.K., Burton E.J., Corredor J.E. et al. Results of the CAROPOL petroleum pollution monitoring project in the Wider Caribbean // Mar. Pol. Bul. 1987. V. 18. № 10. P. 540–548.
13. Becker M., Glavin D., Bada L. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Antarctic Martian meteorites, carbonaceous chondrites, and polar ice // Geochim. Cosmochim. Acta. 1997. V. 61. № 2. P. 475–481.
14. Corbin C.J. Petroleum contamination of the coastal environment of St. Lucia // Mar. Pol. Bul. 1993. V. 26. № 10. P. 5793–5800.
15. Corner E.D. Pollution studies with marine plankton. Part 1. // Advances in marine biology. 1978. V. 15. P. 289–380.
16. Dahle S., Savinov V., Matishov G.G. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bottom sediments of the Kara Sea shelf, Gulf of Ob and Yenisei Bay // Science of the Environ. 2003. V. 36. № 1. P. 57–71.
17. GESAMP (Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of marine pollution). Review of potentially harmful substances: carcinogens. Report and studies. Geneva: WHO, 1991. № 46. 57 p.
18. Geyer R.A., Giammona Ch.P. Naturally occurring hydrocarbons in the Gulf of Mexico and the Caribbean Sea // Mar. Environ. Pol. 1980. V. 1. P. 37–106.
19. Golik A. The distribution and behavior tar balls along the Israel coast // Environ. Coast and Shelf Sci. 1982. V. 15. № 3. P. 267–276.
20. Gundlach E.R., Ruky C.H., Hayes M.O. The oil spill on Coruna, Spain: impact and reaction on beach and rocky coast // Environ. Geol. 1978. V. 2. P. 131–143.
21. Hader D., Santas R., Santas P. Is crude oil bioremediation affected by changes in ambient ultraviolet radiation? // Mar. Pol. Bul. 1999. V. 38. № 11. P. 1022–1025.
22. Jeffrey L.M. Petroleum residues in the marine environment // Mar. Environ. Pol. 1980. V. 1. P. 163–179.
23. Kornilios S., Drakopoulos P.G., Dounas C. Pelagic tar, dissolved/dispersed petroleum hydrocarbons and plastic distribution in the Cretan Sea, Greece // Mar. Pol. Bul. 1998. V. 36. № 12. P. 989–993.
24. Michel J., Hayes M.O. Weathering Patterns of oil Residues Eight Years after the Exxon Valdes Oil Spill // Mar. Pol. Bul. 1999. V. 38. № 10. P. 855–863.
25. NRC (National Research Council) Oil in the sea III: Inputs, fates, and effects. Washington: NAS, 2003. 280 p.
26. Okuds T., Takada H., Pauzi-Zakaria M. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and hopanes in stranded tar balls on the coast of peninsular Malaysia: applications of biomarkers for identifying sources of oil pollution // Mar. Pol. Bul. 2001. V. 42. № 12. P. 1357–1366.
27. Owens E.D., Mayseth N., Martin C.A., Lamarche A., Brown J. Tar ball frequency data and analytical results from a long-term beach monitoring program // Mar. Pol. Bul. 2002. V. 44. № 8. P. 770–780.
28. Owens E.H., Taylor E. Waster management guidelines for remote (arctic) regions // 32-th AMOP Technical Seminar. Vancouver: Environ. Canada, 2009. V. 1. P. 155–166.

29. *Page D.S., Boehm P.D., Douglas G.S. et al.* Pyrogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in sediments Record Past Human Activity: A Case Study in Prince William Sound, Alaska // *Mar. Pol. Bul.* 1999. V. 38. № 4. P. 247–260.
30. *Prince R.C., Bragg M.* Shoreline bioremediation following the Exxon Valdes oil spill in Alaska // *Bioremediation Journal.* 1997. V. 1. P. 97–104.
31. *Redman J.W., Villeneuve J.P., Tolosa I. et al.* Petroleum and PAH contamination of the Black Sea // *Mar. Pol. Bul.* 2002. V. 44. № 1. P. 48–62.
32. *Rowland A.P., Linley D.K., Hall G.H. et al.* Effects of beach sand properties, temperature and rainfall on the degradation rates of oil in buried oil/beach sand mixtures // *Environ. Pol.* 2000. V. 109. № 1. P. 109–118.
33. *Spies R.V., Davis P.H., Stuermer D.H.* Ecology of a submarine petroleum seep off the California coast // *Mar. Environm. Pol.* 1980. V. 1. № 2. P. 229–263.
34. *Takatani S., Sagit. T., Imai M.* Distributions of floating and petroleum hydrocarbons at surface in the Western North Pacific // *Oceanogr. Mag.* 1986. V. 36. № 1–2. P. 33–42.
35. *Wang Z., Fingas M.F.* Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques // *Mar. Pol. Bul.* 2003. V. 47. № 3. P. 423–452.