

УДК 550.47:556.54

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИБРЕЖНОЙ ЗОНЕ СЕВЕРО-ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ ЧЕРНОГО МОРЯ

© 2015 г. И. А. Немировская, В. Д. Онегина, Б. В. Коновалов

*Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва**e-mail: nemir@ocean.ru; vika-ejevika@list.ru; bvkonovalov@yandex.ru*

Поступила в редакцию 01.07.2014 г., после доработки 05.02.2015 г.

Приводятся данные по содержанию и составу алифатических и полициклических ароматических углеводородов в поверхностном слое воды и донных осадках в сопоставлении с распределением общего органического углерода, взвеси, липидов и хлорофилла в районе Большого Сочи и в Геленджикской и Голубой бухтах. Установлено, что поступающие нефтепродукты повышают концентрации углеводородов в воде и донных осадках, создавая тем самым современный углеводородный фон. Активные процессы трансформации органического вещества в толще воды и на границе вода–дно привели к тому, что в составе алканов доминировали природные компоненты, несмотря на высокие концентрации углеводородов (119–252 мкг/г). Зона смешения речных вод с морскими выступает в качестве геохимического барьера, препятствующего попаданию основной части загрязнений, выносимых реками, в открытые морские районы.

DOI: 10.7868/S0030157415050147

Черное море занимает одно из главных мест в Мировом океане по объемам танкерной транспортировки нефти и нефтепродуктов (далее нефтепродуктов). Только через порт Новороссийск ежегодно переправляется 32 млн. т нефтепродуктов, а в ближайшие 10 лет объем перекачки с учетом увеличения экспорта каспийских месторождений может увеличиться втрое [10]. Строительство новых и реконструкция существующих терминалов причерноморских стран приведет в ближайшее десятилетие к росту ежегодных объемов нефтеперевозок в Черноморском бассейне до 220–250 млн. т [4], что может создавать потенциальную угрозу возникновения крупномасштабных разливов нефти. Кроме танкеров, в Черном море ежегодно курсируют около 50 тыс. торговых судов и 150 военных кораблей. С учетом удельной аварийной потери (30 т на 1 млн. т перевозимых нефтепродуктов [16]) суммарный объем аварийных разливов в регионе будет составлять около 7500 т/год. Аварийные потери надо, как минимум, удвоить за счет сопутствующих источников поступления нефтепродуктов в морскую среду, связанных с потерями при операциях с балластными водами, погрузке и разгрузке нефтепродуктов в портах и регламентированными сбросами нефтесодержащих отходов. Таким образом, ежегодный поток нефтепродуктов при всех видах ее потерь при танкерных перевозках в Черном море можно оценить в 15000 т [16]. Большой вклад в загрязнение прибрежной зоны вносят отслужившие свой срок очистные сооружения,

построенные на Черноморском побережье. Основными зонами риска в российском секторе Черного моря стали районы, прилегающие к городам Новороссийск, Сочи, и Туапсе, а также места якорных стоянок, где сбрасываются в море технологические воды и фекально-бытовые отходы [3, 4, 6, 9, 12]. На побережье в районе Новороссийска были отмечены многочисленные нефтяные агрегаты различного происхождения [9]. Повышенное их количество с преобладанием сильно выветренных образцов, состоящих на 60–80% из устойчивых к трансформации смолистых соединений, было собрано на побережье Суджукской косы и пос. Шехарис. Многие из них отличались высоким содержанием ПАУ, которые обычно концентрируются в тяжелых нефтепродуктах и длительное время сохраняют исходное содержание.

С целью определения загрязненности нефтепродуктами прибрежных районов северо-восточной части Черного моря проводили исследование алифатических углеводородов (АУВ) и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в поверхностных водах и донных осадках в районе Большого Сочи (на разрезах от устьев рек Мзымта, Кудепста и Битха в открытое море) и в Геленджикской и Голубой бухтах. Параллельно определяли содержание $C_{орг}$, липидов, хлорофилла “а” (хл “а”) и взвеси.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Взвесь для определения органических соединений (ОС) – УВ, липидов, хл “а”, выделяли из проб поверхностной воды на предварительно прокаленные при 450°C стекловолнистые фильтры GF/F (0.7 мкм). Кроме того, для определения количества взвеси ее выделяли методом мембранной фильтрации на предварительно отмытые (4% особо чистой соляной кислотой) поликарбонатные ядерные фильтры (0.45 мкм) под вакуумом при 0.4 атм. Пробы донных осадков отбирали дночерпателем “Океан”.

Липиды (суммарная экстрагируемая фракция) экстрагировали метилхлоридом из проб взвеси и подсушенных при 50°C проб донных осадков на ультразвуковой бане “Сапфир”. Перед экстракцией из проб осадков выделяли ситовани-ем фракцию 0.25–0.5 мм, которая обычно используется для определения АУВ в органической геохимии [8]. Концентрацию липидов определяли до колоночной хроматографии на силикагеле, а АУВ – после колоночной хроматографии на силикагеле. АУВ выделяли гексаном, а ПАУ – смесью гексана с бензолом (3 : 2) [13]. Концентрацию липидов и АУВ определяли ИК-методом по полосе 2930 см⁻¹, в качестве стандарта использовали смесь: 37.5% изооктана, 37.5% гексадекана, 25% бензола [18] на приборе IRAffinity-1 (Shimadzu). Для пересчета концентраций АУВ в осадках в концентрации С_{орг} использовали коэффициент 0.86, а во взвеси – 0.5 [1, 13].

Состав алканов определяли методом капиллярной газожидкостной хроматографии (колошка длиной 30 м, жидкая фаза ZB-5) на хроматографе Intersmat GC 121-2, оснащенный пламенно-ионизационным детектором при программировании температуры от 100 до 320°C со скоростью 8°/мин.

Содержание и состав ПАУ определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографе “LC-20 Prominence” (Shimadzu) с колонкой “Envirosep PP” при температуре термостата колонки 40°C; в градиентном режиме (от 50% объемной доли ацетонитрила в воде до 90%); скорость потока элюента – 1 см³/мин. Для определения индивидуальных ПАУ использовали флуоресцентный детектор “RF-20A” с программируемыми длинами волн поглощения и возбуждения. Расчет проводили с помощью программного обеспечения “LC Solution”. Калибровали прибор при помощи индивидуальных ПАУ и их смесей производства фирмы “Supelco”. В результате были идентифицированы следующие незамещенные полиарены: нафталин (Н), 1-метилнафталин (MeH), аценафтен (АЦ), флуорен (ФЛУ), фенантрен (Ф), антрацен (АН), флуорантен (ФЛ), пирен (П), бенз(а)антрацен (БААН), хризен (ХР), бенз(е)пирен (БеП), перилен (ПЛ), бенз(а)пирен (БаП), ди-

бенз(а, h)антрацен (ДБаАН), бенз(g,h,i)перилен (БПЛ), индено[1,2,3-с,d]пирен (ИП).

С_{орг} в донных осадках определяли методом сухого сжигания на отечественном анализаторе АН-7529, концентрацию хл “а” – спектрофотометрическим методом согласно [5], состав взвеси – на сканирующем электронном микроскопе VEGA-3sem (TESCAN).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В районе Большого Сочи в мае 2013 г. в акваториях впадения рек Кудепста и Мзымта концентрации АУВ изменялись от 19 до 238 мкг/л (табл. 1). На геохимическом барьере р. Мзымта – Черное море в поверхностных водах распределение АУВ подчинялось закономерностям маргинального фильтра [11] и коррелировало с содержанием взвеси – $r = 0.95$ (рис. 1). Эта область состоит из трех зон: гравитационной, физико-химической и биологической. В первой (пресноводной) зоне, из-за подпруживания речных вод морскими, происходит основное осаждение крупнодисперсных фракций, а с ними и АУВ. Во второй зоне смешения вод при флокуляции и коагуляции частиц, благодаря физико-химическим законам, происходит переход растворенной формы АУВ во взвесь и сорбция ее донными осадками. В третьей зоне, с просветлением воды увеличивается количество фитопланктона, способствующего росту концентраций АУВ природного (биогенного) происхождения.

В гравитационной зоне с выпадением крупных частиц взвеси, происходило наиболее резкое снижение содержания АУВ (рис. 1). “Потери” в их концентрациях достигали 74%. В физико-химической зоне при $S = 1.5$ епс в процессах флокуляции и коагуляции содержание АУВ достигало 80 мкг/л. При $S = 13.5$ епс с просветлением воды и интенсификацией биологических процессов (биологическая зона) также происходил рост концентраций АУВ (до 60 мкг/л), но в меньшей степени, чем в других зонах маргинального фильтра. На мористых станциях разреза содержание АУВ оставалось достаточно высоким: 38–53 мкг/л. В районе впадения р. Кудепста концентрации АУВ были ниже (в среднем 26 мкг/л, табл. 1) и не превышали уровень ПДК для нефтяных УВ – 50 мкг/л. В 2014 содержание АУВ в поверхностных водах этого района снизилось в среднем в 1.6 раз. Обусловлено это, скорее всего, уменьшением концентрации взвеси в 3.4 раза (до 4.2 мг/л). При этом количество хл “а” увеличилось в 4.3 раза (до 1.11 мкг/л). Последнее видимо связано с меньшим стоком р. Кудепста, а также удаленностью от основных олимпийскихстроек.

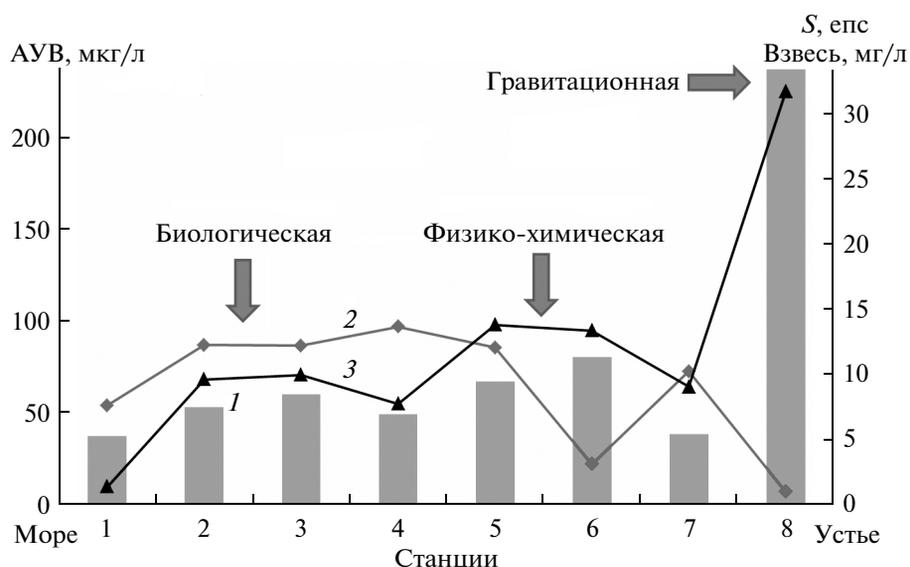
Наиболее высокие концентрации УВ в этом районе установлены в водах р. Битха (рис. 2а),

Таблица 1. Концентрации органических соединений (мкг/л) и взвеси (мг/л) в поверхностных водах

Год	Район	УВ		Липиды		Хлорофилл "а"		Взвесь	
		интервал	средняя	интервал	средняя	интервал	средняя	интервал	средняя
2013	р. Мзымта–море	38–238	61	88–743	240	0.14–0.35	0.26	1.38–31.57	12.03
2014	р. Мзымта–море	19–84	39	71–357	116	0.25–1.65	1.11	1.22–8.69	4.20
2013	р. Кудепста–море	19–35	26	58–156	99	0.15–0.37	0.28	1.61–2.11	1.73
2014	р. Кудепста–море	4–23	13	9–98	47	0.36–1.03	0.59	1.16–7.36	3.05
2014	р. Сочи–море	8–14	11	34–72	53	0.62–1.73	1.19	2.90–3.25	3.09
2014	р. Битха–море	32–675	118	84–875	208	0.91–2.46	1.55	1.87–3.06	2.32
2012	Геленджикская бухта	5–15	9	22–40	31	0.25–1.90	0.60	0.58–1.62	0.90
2013		11–42	20	33–100	58	0.15–1.30	0.30	Не определяли	
2012	Голубая бухта	9–13	11	29–53	35	0.40–2.10	0.80	0.7–1-2.62	1.31
2013		10–29	18	40–63	49	0.13–0.21	0.16	Не определяли	
Балтийское море									
2010	Акватория вблизи п. Калининград	25–181	77	91–589	207	Не определяли		0.64–4.30	1.78
2011	»	20–50	32	60–250	192	Не определяли		1.10–4.21	2.56
2012	»	23–201	50	114–1594	281	Не определяли		0.8–4.5	2.00
2014	»	13–73	21	61–172	95	Не определяли		1.46–3.30	2.63

которая протекает по полигону отходов. Здесь средняя концентрация (118 мкг/л, табл. 1) превышала величину ПДК в воде более, чем в 2 раза, а стандартное отклонение (210 мкг/л) – среднюю величину.

В донных осадках этого района, представленных в основном песчанистыми отложениями, исследуемые соединения также изменялись в большом диапазоне (табл. 2). При этом высокая концентрация УВ установлена не только в осадках

**Рис. 1.** Распределение концентраций АУВ (1), солёности (2) и взвеси (3) на геохимическом барьере р. Мзымта – Черное море.

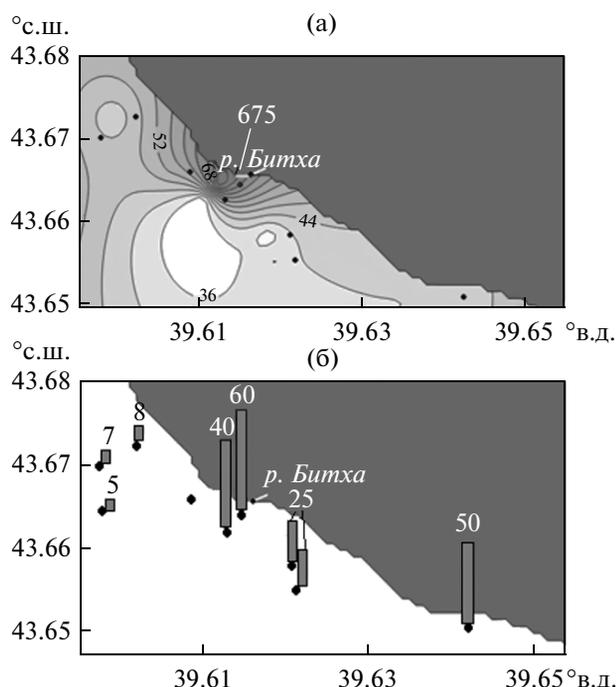


Рис. 2. Распределение концентраций АУВ. (а) — в поверхностных водах (мкг/л), (б) — в поверхностном слое донных осадков (мкг/г) в районе р. Битха.

р. Битха (рис. 2б), но и в акватории рек Мзымта и Кудепста (до 119 мкг/г), что в 11 раз превышало фоновое содержание в песчаных осадках. Однако в составе АУВ осадков доминировали природные алканы — $n-C_{17}$, C_{24} , C_{25} (табл. 3).

В Голубой и Геленджикской бухтах летом 2012 г. концентрации АУВ оказались близкими (табл. 1). Их среднее содержание (9–11 мкг/л) было даже ниже фонового уровня для прибрежных морских районов — 20 мкг/л [13], и намного ниже ПДК для нефтяных УВ. Столь низкие концентрации АУВ согласуются с данными спутникового мониторинга, который не обнаружил наличие нефтя-

ных пленок в этом районе во время наших исследований.

В Геленджикской бухте повышенные концентрации АУВ (рис. 3а), так же как и хл “а”, приурочены к береговой зоне, в особенности к ее восточной части. Такое же распределение АУВ в поверхностных водах было отмечено в этом районе в 2010 г. [6], и, скорее всего, обусловлено динамикой вод. Основной водный поток поступает в Геленджикскую бухту через центр горловины, доходит до берега и образует водовороты в западной и более сильный в восточной части. Западная часть бухты вентилируется лучше восточной, где выходящая вода может несколько раз вовлекаться в круговорот. Поэтому концентрирование АУВ, хл “а” и взвеси происходило на востоке бухты. Кроме того, впадение р. Су-Аран в этом районе также влияет на распределение изучаемых соединений.

В Голубой бухте летом 2012 г. более высокие концентрации АУВ приурочены к центральной части (рис. 3б). Связано это, скорее всего, со сварочными работами по утилизации сухогруза “Ibrahim”, который ранее сел здесь на мель. Согласно данным сканирующего электронного микроскопа, во взвеси этого района присутствовали сферы сгорания, а на прибрежных станциях — обломки минеральных частиц и диатомовые водоросли (рис. 4а, 4б). В отличие от АУВ повышенные концентрации хл “а” приурочены к северной части бухты, к месту впадения р. Ашамба. Влияние биогенных частиц на состав взвеси подтверждает наличие линейной зависимости между концентрациями взвеси и хл “а”: $Xл = 0.99 \times C_{вз} - 0.26$, $r^2 = 0.74$, т.е. концентрации взвеси определяются биологическими процессами.

В 2013 г. содержание АУВ в поверхностных водах возросло (в среднем до 18–20 мкг/л), но также оставалось ниже значений ПДК для нефтяных УВ. Район повышенных их концентраций в Геленджикской бухте сместился на северо-запад, но по-прежнему оставался в прибрежной зоне

Таблица 2. Содержание органических соединений в поверхностном слое донных осадков

Количество проб	Район	УВ, мкг/г		$C_{орг}$, %		УВ, % $C_{орг}$	Влажность, %	
		интервал	среднее	интервал	среднее		интервал	среднее
2013 г.								
4	р. Сочи	30–43	33	0.125–0.269	0.160	1.77	23.0–25.0	24.3
6	реки Мзымта–Кудепста	20–119	52	0.064–0.349	0.150	3.01	21.6–25.8	23.2
8	р. Битха	5–60	22	0.069–0.144	0.120	1.54	21.8–26.0	21.1
2014 г.								
8	Геленджикская бухта	25–252	62	0.063–0.592	0.323	1.65	20.9–33.7	27.9
6	Голубая бухта	16–103	38	0.021–1.975	0.816	0.05	20.6–45.1	29.7

Таблица 3. Характерный состав алканов в отдельных пробах взвеси и донных осадков

Станция	изо- C ₁₉ /изо- C ₂₀	н-C ₁₇ / изо-C ₁₉	н-C ₁₈ / изо-C ₂₀	СРІ			$\frac{\sum C_{(12-24)}}{\sum C_{(25-35)}}$	Доминиру- ющие пики
				$\frac{\sum nЧ}{\sum Ч}$	(C ₁₂₋₂₄)	(C ₂₅₋₃₅)		
Лето 2012 г., интегральные пробы взвеси								
Геленджикская бухта	2.0	8.5	3.3	1.07	1.00	1.62	4.1	C ₁₇ , C ₂₀ , C ₂₂
Голубая бухта	1.8	5.0	1.8	0.99	0.99	1.61	5.0	C ₁₇ , C ₂₀ , C ₂₂
Лето, 2013 г., донные осадки								
Геленджикская бухта								
1	1.0	2.4	0.6	1.85	1.22	3.54	1.3	C ₁₇ , C ₂₉
2	0.9	3.6	0.7	1.97	1.56	4.80	3.0	C ₁₇
3	0.8	3.6	0.6	1.45	1.23	2.00	1.9	C ₁₇
Голубая бухта								
4	0.22	15.8	1.1	2.51	1.27	6.11	0.9	C ₁₇ , C ₂₉
5	0.67	0.6	0.2	1.60	1.18	2.56	1.4	C ₁₇ , C ₂₉
Лето 2014 г., донные осадки								
р. Мзымта	0.8	0.6	0.8	1.04	0.88	1.03	1.06	C ₁₇ , C ₂₄ , C ₂₅
р. Кудепста	1.2	0.8	1.2	1.27	1.03	1.25	1.00	C ₁₇ , C ₂₄ , C ₂₅
р. Битха	0.6	0.4	0.6	0.88	0.65	0.98	1.04	C ₁₇ , C ₂₄ , C ₂₅

(рис. 3в). При этом концентрации хл "а" уменьшились в 2 раза (табл. 1). В Голубой бухте летом 2013 г. содержание АУВ так же, как и в Геленджикской бухте, увеличилось в среднем почти в 2 раза. Основу взвеси на прибрежных станциях составляли обломки минеральных частиц и диатомовые водоросли (рис. 4в), а в центральной части – сферы стгорания (рис. 4г). Повышенные их концентрации на выходе из бухты (рис. 3г) не совпадали с распределением хл "а". Последнее обусловлено разным генезисом этих ОС.

Состав алканов, выделенных из поверхностных вод оказался близким для Геленджикской и Голубой бухт: доминировали низкомолекулярные автохтонные алканы (рис. 5а). Отношение низкомолекулярным гомологам колебалось от 4 до 5 (табл. 3). Основным источником АУВ – фитопланктон, о чем свидетельствовал максимум при н-C₁₇, а увеличение гомологов н-C₂₀, – C₂₂ – на микробную их трансформацию (рис. 5а). Плавное распределение гомологов в высокомолекулярной области (СРІ = 0.95–1.07) может указывать на присутствие выветренных нефтяных УВ.

Донные осадки Голубой и Геленджикской бухт, отобранные летом 2013 г. в основном представлены заиленным песчаным материалом с влажностью от 21 до 45% (в среднем 30%). Содержанием АУВ изменялось от 11 до 252 мкг/г в Геленджикской и от 16 до 103 мкг/г в Голубой бухтах (от 0.5 до 6.5% в составе C_{орг}, рис. 6). Концентрации

АУВ так же, как ОВ в целом, определяет гранулометрический состав осадков [13]. Наиболее высокие концентрации АУВ приурочены к донным отложениям с повышенным содержанием илистой фракции. Эти результаты согласуются с данными полученными ранее для прибрежных осадков российского шельфа (15–170 мкг/г) [13, 22, 25], для глубоководных осадков Черного моря (10–103 мкг/г). В частности, различие в накоплении АУВ донными осадками при смене их литологического типа привело к тому, что в устьевой области Дуная в поверхностном слое в песчаных отложениях среднее содержание АУВ составило 20 мкг/г, в илистых с примесью ракушки – 31 мкг/г, а собственно в илах – 179 мкг/г сухого осадка [13]. Этим подтверждается реализация повышенной сорбционной емкости тонкодисперсного материала по отношению к АУВ. Установленные нами величины АУВ превышали фоновое содержание (для песчаных осадков – 10 мкг/г, для илистых – 50 мкг/г, и в составе C_{орг} ≤ 1% [6, 13, 25]), что обычно связывают с нефтяным загрязнением [13]. Их уровни совпали с концентрациями, установленными в осадках Средиземного моря, но значительно ниже, чем в акваториях с постоянными нефтяными поступлениями [7, 13, 24, 26].

В составе алканов донных осадков Геленджикской и Голубой бухт в низкомолекулярной, так же как в поверхностных водах доминировал н-C₁₇, а в высокомолекулярной области – серия нечетных

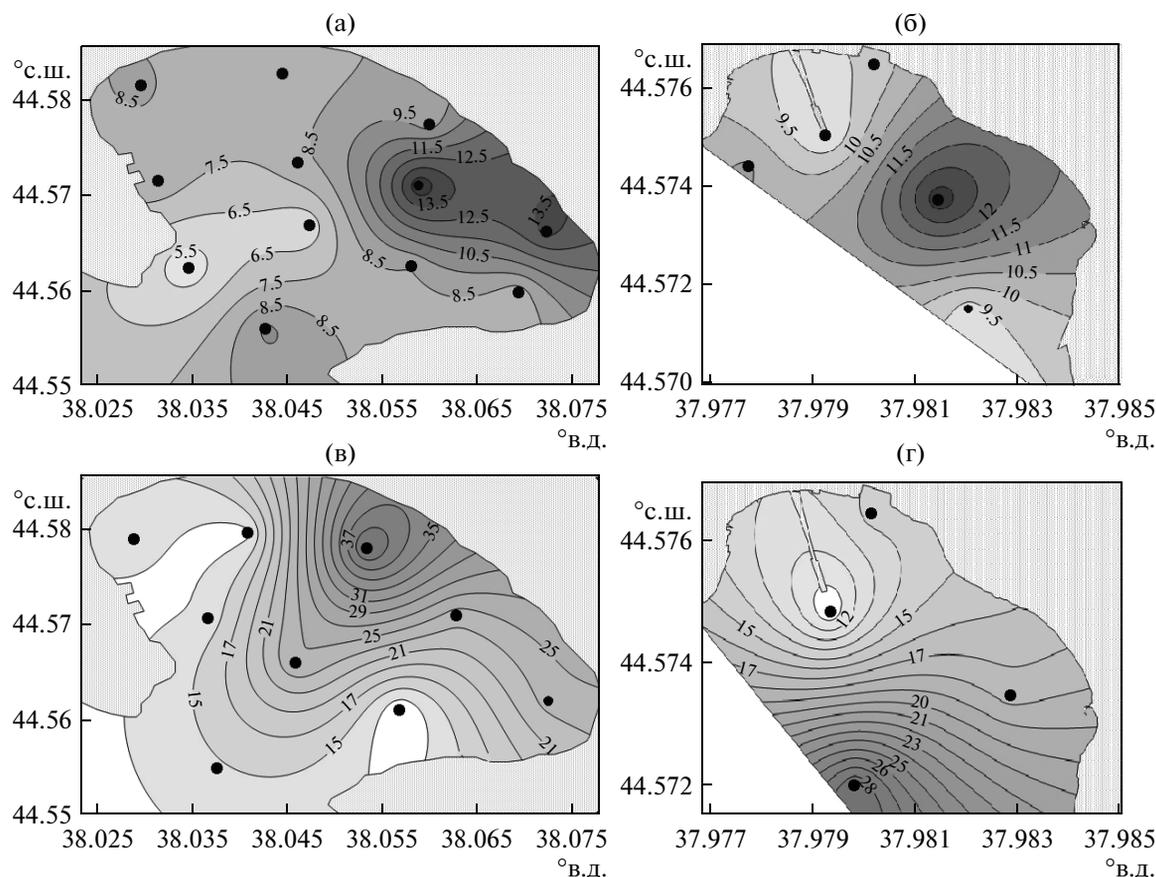


Рис. 3. Распределение концентраций АУВ (мкг/л) в Геленджикской (а, в) и Голубой (б, г) бухтах (а, в – 2012 г., б, г – 2013 г.).

гомологов $n\text{-C}_{27}\text{--C}_{31}$, имеющих терригенную природу (рис. 5б, 5в). В большинстве проб преобладали низкомолекулярные алканы, так как отношение $\sum(C_{15} - C_{24}) / \sum(C_{25} - C_{35}) > 1$ (табл. 3). Последнее указывает на интенсивные биологические процессы в поверхностном слое донных осадков, а высокие значения СРІ (в области $C_{25}\text{--}C_{35}$) о сохранении более устойчивых терригенных гомологов. Известно, что нефтепродукты при определенных концентрациях могут интенсифицировать биохимические процессы [13, 20].

Содержание ПАУ в донных осадках Голубой и Геленджикской бухт изменялось от 6.3 до 148 нг/г (в среднем 33.9 нг/г). Их концентрации в Геленджикской бухте (в среднем 41.2 нг/г) были почти в 2 раза выше, чем Голубой бухте (24.2 нг/г). Несмотря на сравнительно небольшую площадь Геленджикской и Голубой бухт состав ПАУ менялся в зависимости от местоположения станций (рис. 7). В большинстве проб доминировал пирен, в среднем 20.2% от суммы ПАУ. Доля флуорантена, одного из наиболее стабильных полиаренов, также была значительна. Содержание доминантных полиаренов уменьшалось в последовательности (в %): П(20.2) > ФЛ(16.7) > Ф(15.7) > БААН(7.3) > Н(5.6) >

> БП(4.8). Преобладание в осадках станций 1 и 2 в Геленджикской бухте пирена над флуорантеном (ФЛ/П = 0.29–0.41) и над периленом, имеющим природное терригенное происхождение (П/ПЛ = 5–24.5), может указывать на поступление свежих продуктов сгорания топлива [19, 21, 27]. В остальных пробах доля флуорантена была выше, чем пирена. Примечательно, что в осадке на ст. 1 Геленджикской бухты повышена доля метилнафталина относительно нафталина (Н/меН = 0.09), что характерно для нефтяных полиаренов. В других осадках содержание этих аренов было практически равным и отношение $H/meH \leq 1$. Низкие концентрации нафталина и его метилированных гомологов могут быть обусловлены их быстрым разложением в процессе седиментации [25]. Преобладание антропогенных полиаренов над природными на ст. 1 сказывается также в сравнительно низкой для прибрежной зоны (1.3%) доли перилена. Максимальная доля перилена (42%), приурочена к осадкам ст. 5 в Голубой бухте (рис. 7).

В 1995 г. в поверхностном слое донных осадков в большинстве районов Черного моря содержание $\sum 17$ ПАУ было ниже 100 нг/г [24, 26]. При этих концентрациях илистые осадки считаются

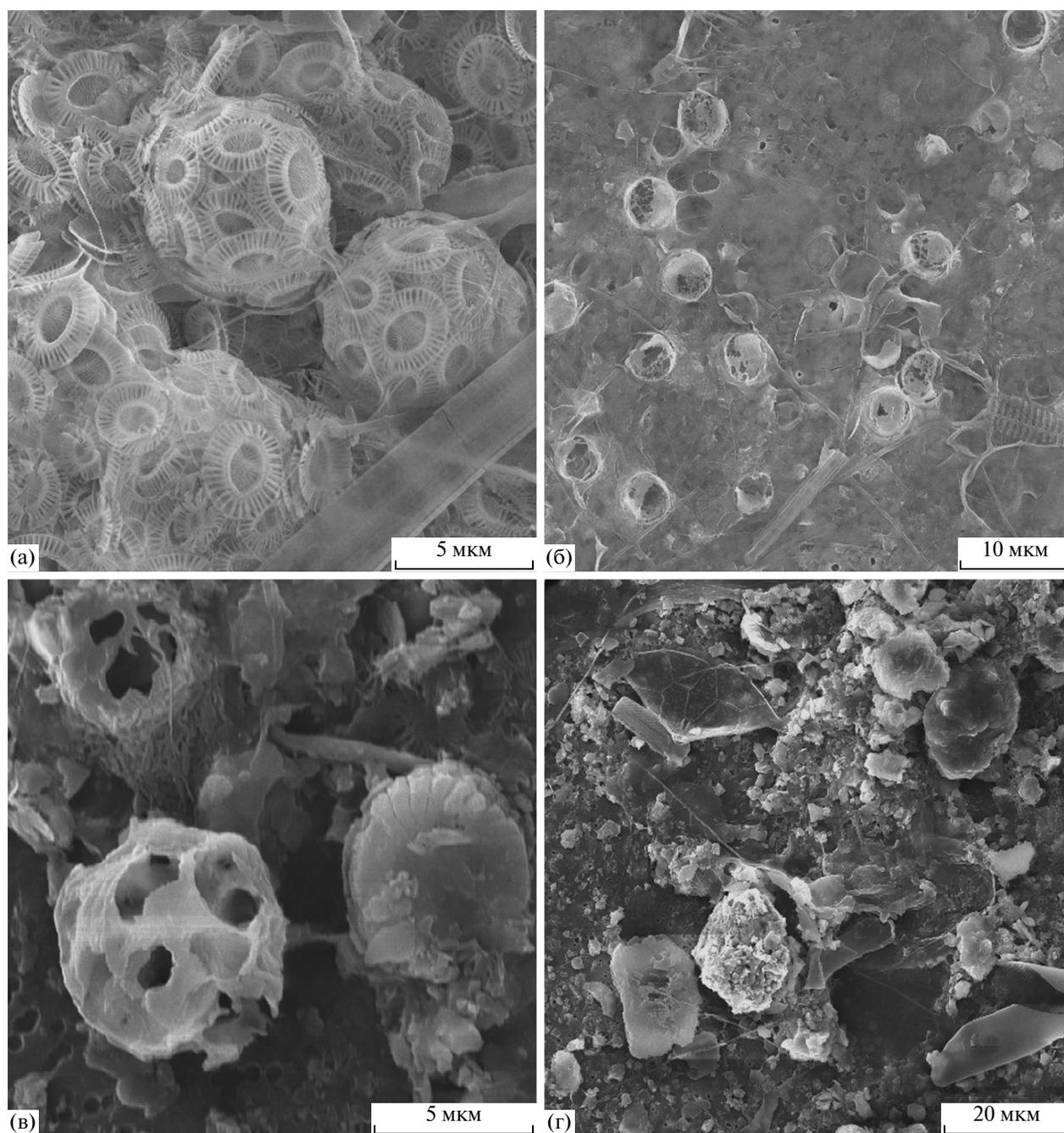


Рис. 4. Состав взвеси поверхностных вод Геленджикской (а, б) и Голубой бухт (в, г): (а)– кокколитофориды, (б) – диатомовые, споры и минеральные частицы (общий вид фильтра); (в) – сферы сгорания, (г) – обломки минеральных частиц и диатомовых водорослей (общий вид фильтра с прибрежной станции).

незагрязненными полиаренами [23, 25]. Наиболее высокие концентрации были определены в осадках в районе выноса Дуная (635 нг/г), в портовых акваториях Одессы (638 нг/г) и Сочи (368 нг/г). В этих пробах в составе ПАУ осадков преобладали нефтяные и пирогенные полиарены. Однако и эти осадки считаются незначительно загрязненными полиаренами, так как при концентрациях до 2000 нг/г отрицательные эффекты от воздействия ПАУ не наблюдались [25].

Таким образом, в исследованных прибрежных районах наблюдалась большая изменчивость в концентрациях УВ во взвеси поверхностных вод, что обусловлено вариабельностью, как потоков загрязнений, так и самой взвеси, а также быстрой утилизацией ОВ [2]. Поступление большого количества АУВ с взвесью р. Мзымта, несмотря на осаждение основной ее части при смешении речных вод с морскими, приводит к повышенным их концентрациям в прибрежных водах г. Сочи.

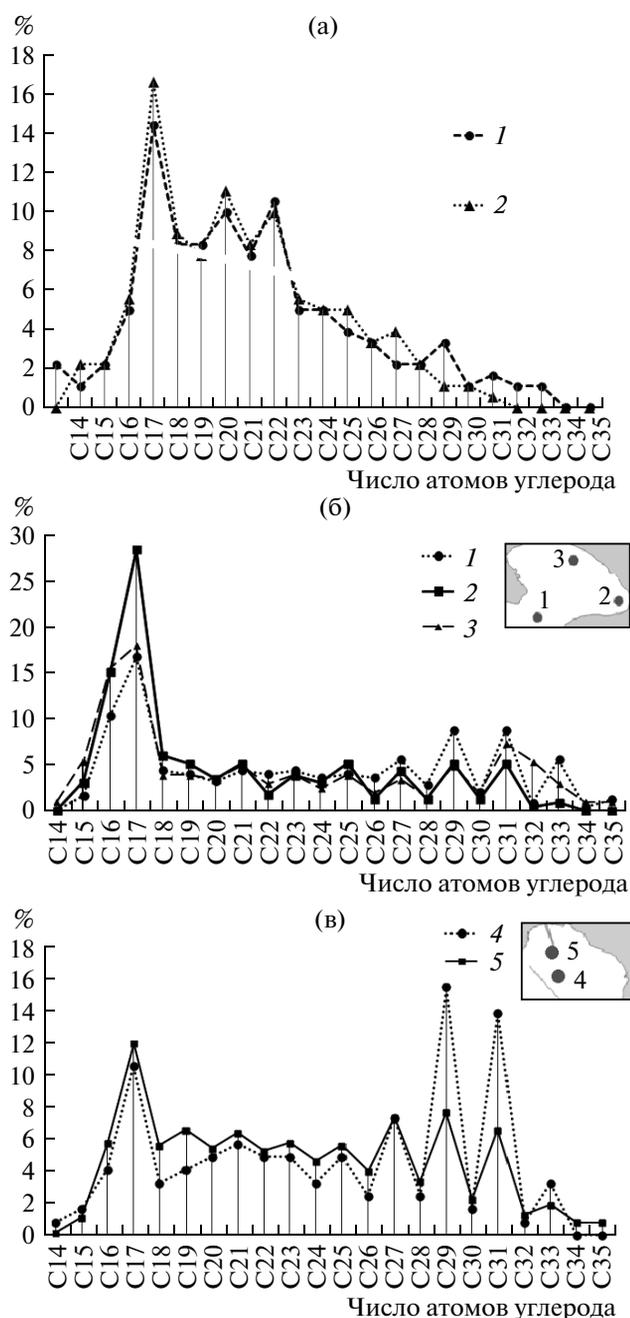


Рис. 5. Состав *n*-алканов, выделенных из интегральных проб поверхностной воды. (а): 1 – Голубой, 2 – Геленджикской бухт и донных осадков на станциях 1–5 (см. врезки), Геленджикской (б) и Голубой (в) бухт.

Уменьшение концентраций АУВ в поверхностных водах этого района, вероятнее всего, связано с окончанием строительства олимпийских объектов. Однако как весной 2013, так и весной 2014 г. на геохимическом барьере р. Мзымта – Черное море распределение АУВ подчинялось закономерностям маргинального фильтра, и снижение их концентраций на границе река–море обусловлено естественными природными процессами.

Необходимо отметить, что и ранее эта акватория считалась одной из наиболее загрязненных на российском побережье Черного моря [6, 24]. Более низкое содержание АУВ в устьевой области р. Кудепста, скорее всего, обусловлено удаленностью от г. Сочи и небольшим ее стоком.

Из-за гидрофобных свойств АУВ, их повышенное содержание обычно приурочено к районам с более высокой концентрацией взвеси. Однако непосредственная связь между распределением концентраций взвеси и АУВ наблюдалась лишь в отдельных районах и при их природном образовании. Поступление загрязняющих веществ нарушает эти связи. В частности летом 2012 г. в водах Геленджикской и Голубой бухт $r_{УВ-ВЗ} = 0.40$, а для полигона в районе р. Битха – $r_{УВ-ВЗ} = 0.014$. Активное окисление ОС приводит к тому, что содержание нитритов в водах р. Битха (0.01–42 мкг-ат/л) превысило ПДК, а концентрация метана после пересечения рекой района полигона отходов увеличилась почти в 300 раз! (устные сообщения П.П. Маккавеева и А.В. Егорова). Далее при разбавлении речных вод морскими содержание всех изучаемых соединений, в том числе и АУВ, постепенно уменьшалось.

Межгодовая изменчивость в концентрациях АУВ и взвеси характерна для большинства прибрежных районов, особенно для акваторий с поступлением загрязняющих веществ. Поэтому и для прибрежного района Балтики в районе г. Калининград содержание АУВ (табл. 1) определялось в значительной степени увеличением поставок вещества с береговым стоком [14]. Скорее всего, значительный изгиб береговой линии определяет возникновение в этих зонах независимо от направления ветра такой гидрологической ситуации, при которой в водной толще постоянно находится повышенное количество взвешенного вещества, аккумулирующего АУВ. При этом в поверхностных водах прибрежных районов Черного и в Балтийском морей концентрации взвеси оказались близкими (табл. 1). Однако содержание АУВ в исследованных бухтах Черного моря из-за отсутствия интенсивного судоходства и промышленных предприятий на побережье оказалось в 3–7.7 раз ниже, чем в Балтийском.

Необходимо отметить, что в водах Черного моря аномально высокие концентрации АУВ, превышающие ПДК, встречаются редко. В частности, с 2006 по 2010 гг. в акватории планируемых лицензионных участков “Северо-Западная Черноморская площадь (СЗЧП)” и “Юго-Восточная Черноморская площадь (ЮВЧП)”, нефтяной компанией ОАО “Черноморнефтегаз”, концентрации АУВ в среднем в летний период находились в пределах 30–110 мкг/л, а в осенний – 40–60 мкг/л [15]. В 2009–2010 гг. отмечено уменьшение среднего уровня АУВ исследуемой акватории

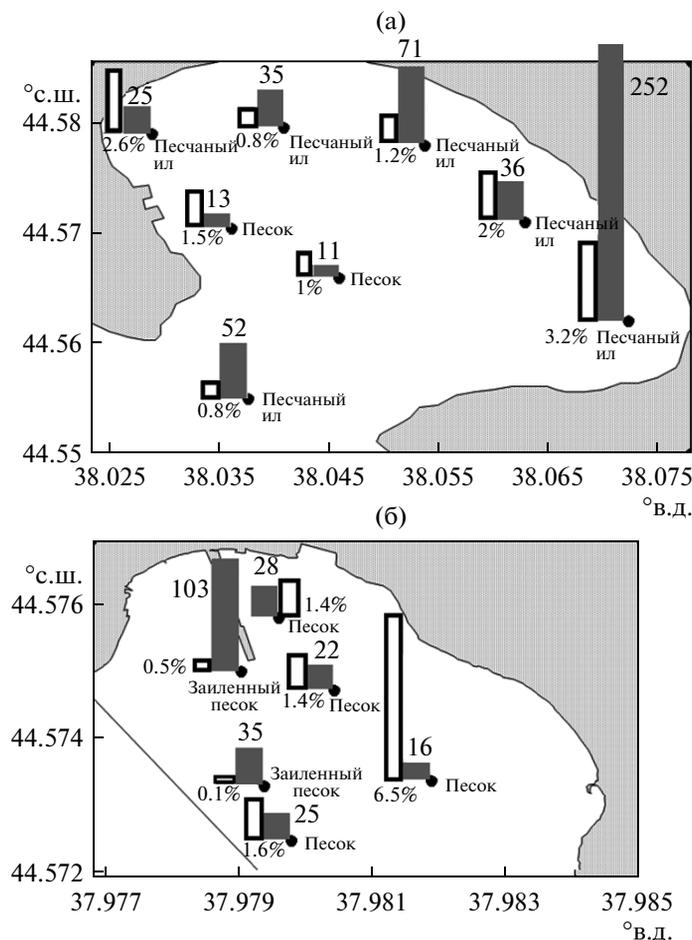


Рис. 6. Содержание АУВ (мкг/г) в поверхностном слое донных осадков (темные столбцы и цифры над ними) и их концентрации (%) в составе $S_{орп}$ (светлые столбцы и цифры под ними) в Геленджикской (а) и в Голубой (б) бухтах.

от лета к осени, при этом в 2010 г. — более чем в 2 раза. Высокое содержание АУВ приурочено к северной части района, вблизи якорной стоянки судов в Керченском проливе. Максимальное превышение величины ПДК в пробах воды установлено осенью 2008 г. для всех прибрежных районов, прилегающих к черноморскому побережью России [6, 12]. Скорее всего, это связано с произошедшим в ноябре 2007 г. разливом нефти в Керченском проливе. Дальнейший мониторинг вод Керченского пролива показал снижение концентраций в последние годы [6, 7, 17]. Более высокие концентрации приурочены к теплому периоду года: в поверхностном горизонте — 30–80 мкг/л, а в придонном — 20–80 мкг/л [17]. Отсутствие закономерности в распределении АУВ в водной толще в Черном море связано со сложной динамикой водных масс, зависящей от многочисленных, постоянно меняющихся факторов. При этом основной фактор — прибрежные антициклонические вихри, которые образуют зоны конвергенции, аккумулирующие загрязнения, обладающие положительной плавучестью (нефтяная пленка и др.) [15].

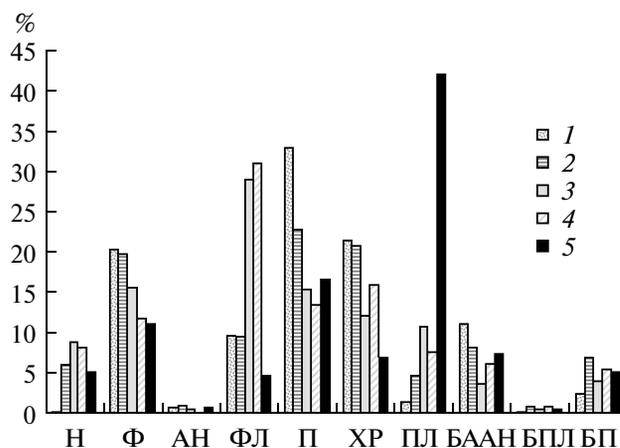


Рис. 7. Состав основных незамещенных ПАУ в донных осадках Геленджикской (1–3) и Голубой (4, 5) бухт. Расположение станций приведено на рис. 5.

Н — нафталин, Ф — фенантрен, АН — антрацен, ФЛ — флуорантен, П — пирен, ХР — хризен (ХР), ПЛ — перилен, БААН — бенз(а)антрацен, БПЛ — бенз(g,h,i)перилен, БП — бенз(а)пирен.

В осадках Черного моря содержание АУВ, превышающее 50 мкг/г, установлено в акваториях крупных портов – Сочи и Одессы, Севастополя и в устье р. Дунай [13, 26]. В частности в Севастопольской бухте нефть оседала на дно в течение более 100 лет. Во время штормов она поднималась на поверхность, что приводило к повторному загрязнению. Незначительное снижение загрязнения произошло во время кризиса 90-х годов, когда уровень содержания нефти снизился. Наиболее загрязнены бухты Южная и центральная часть Севастопольской бухты, что обусловлено особенностью течений, которые направлены от створа бухты в ее глубину, где встречаются со стоком Черной речки. В результате в центральной части бухты образуется круговорот, что приводит к оседанию всех взвешенных веществ и их накоплению на дне.

В донных осадках в районе Сочи и Одессы основу АУВ составляли нафтоароматические соединения (до 97% от суммарной углеводородной фракции) [26]. Отношения нафтоароматический “горб”/н-алканы > 4 и $Pg/Ph < 1$, что указывало на трансформированные нефтяные АУВ. В открытых районах Черного моря, в районе украинского побережья и в районе Босфора концентрации АУВ в донных осадках не превышали 10 мкг/г, доля н-алканов увеличилась до 22%, доминировали н-С₁₇ и пристан ($Pg/Ph = 1.7–45$), так же как, в осадках Геленджикской и Голубой бухт. Такие соотношения обычно маркируют биогенные автохтонные источники. Активно протекающие окислительные процессы в водной толще [2] приводят к быстрому разложению нефтяных АУВ. Поэтому в их составе в донных осадках фиксируются в основном биогенные алканы.

Содержание ПАУ в Геленджикской и Голубой бухтах было ниже, чем в акваториях с постоянными поступлениями. Однако в отдельных пробах преобладали нефтяные и пирогенные полиарены, что может свидетельствовать о загрязненности прибрежных осадков. Отсутствие корреляции между концентрациями АУВ и ПАУ ($r^2 = 0.04$) указывает на различные источники, формирующие эти углеводородные классы.

ВЫВОДЫ

В поверхностных водах наибольший диапазон содержания АУВ установлен в акватории Сочи на разрезе р. Мзымта – Черное море (238–19 мкг/л). Их распределение подчинялось закономерностям маргинального фильтра рек и коррелировало с концентрациями взвеси. Окончание строительства олимпийских объектов привело к снижению концентраций АУВ с 2013 к 2014 г. Наиболее высокие концентрации, значительно превышающие

ПДК, установлены в р. Битха, протекающей по полигону отходов.

В Геленджикской и Голубой бухтах увеличение содержания АУВ в поверхностных водах с 2012 к 2013 г. (в среднем с 10 до 19 мкг/л) на фоне уменьшения концентраций хл “а”, скорее всего, вызвано поступлением загрязнения с берега. При этом в составе алканов в высокомолекулярной области фиксировались выветренные нефтяные АУВ, в составе взвеси обнаружены сферы сгорания.

В донных осадках аккумулятивное УВ происходило в районах наиболее приближенных к берегу, где их содержание достигало 119–252 мкг/г (3.2–6.5% в составе С_{орг}). Это значительно превышает фоновые концентрации. Активные процессы трансформации ОВ в толще воды и на границе вода–дно привели к тому, что в составе алканов донных осадков доминировали природные компоненты. Поступающие нефтяные антропогенные соединения, повышают в них уровень УВ, создавая тем самым современный углеводородный фон.

В составе ПАУ, несмотря на их низкие суммарные концентрации, на станциях, приближенных к берегу, преобладали нефтяные и пирогенные гомологи, что обусловлено их большей устойчивостью по сравнению с алканами.

Авторы признательны П.О. Завьялову за организацию отбора проб в районе г. Сочи, А.Б. Горницкому, Г.И. Сычковой, Л.В. Деминой за помощь в проведении анализов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 14-27-00114) и Госзадания № 0149-2014-0038 “Геолого-геохимические исследования...”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Агатова А.И., Аржанова, Н.В., Лапина, Н.М. и др.* Руководство по современному биохимическому методу исследования водных систем, перспективных для промысла и марикультуры. М.: ВНИРО, 2004. 124 с.
2. *Агатова А.И., Аржанова Н.В., Лапина Н.М., Торгунова Н.И.* Пространственно-временная изменчивость ОВ Азовского моря // Водные ресурсы. 2008. Т. 35. № 6. С. 703–714.
3. *Бондур В.Г., Гребенюк Ю.В.* Дистанционная индикация антропогенных воздействий на морскую среду, вызванных заглубленными стоками: моделирование, эксперименты // Исслед. Земли из космоса. 2001. № 6. С. 49–67.
4. *Воробьев В.Л., Акимов В.А., Соколов Ю.И.* Предупреждение и ликвидация аварийных разливов нефти и нефтепродуктов. М.: МЧС России, 2005. 368 с.
5. ГОСТ 17.1.04.02-90. Вода. Методика спектрофотометрического определения хлорофилла. М.: Госкомприроды, 1990. 16 с.

6. Качество морских вод по гидрохимическим показателям. Ежегодник 2010 г. Обнинск: Арטיפекс, 2013. 178 с.
7. Кленкин А.А., Агапов С.А. Динамика распределения нефтепродуктов в воде и донных отложениях Азовского и Черного морей после аварии судов в Керченском проливе // Водные ресурсы. 2011. Т. 38. № 2. С. 214–222.
8. Корчагина Ю.И., Четверикова О.П. Методы исследования рассеянного органического вещества осадочных пород. М.: Недра, 1976. 228 с.
9. Кузнецов А.Н., Федоров Ю.А., Заграничный К.А. Нефтяное загрязнение береговой зоны Черного моря в районе портовых терминалов г. Новороссийска // Геохимия биосферы. V Международное содействие. Новороссийск: НИИ Геохимии биосферы ЮФУ, 2009. С. 137–138.
10. Лаврова О.Ю., Костяной А.Г., Лебедев С.А. и др. Комплексный спутниковый мониторинг морей России. М.: ИКИ, 2011. 470 с.
11. Лисицын А.П. Современные представления об осадкообразовании в океанах и морях. Океан как природный самописец взаимодействия геосфер земли. Мировой океан Т. 2. М.: Научный мир, 2014. С. 331–571.
12. Матишов Г.Г., Степаньян О.В., Харьковский В.М., Сойер В.Г. Современные данные по загрязнению Азовского и Черного морей углеводородами нефти // Вестн. ЮНЦ. 2014. Т. 10. № 4. С. 49–52.
13. Немировская И.А. Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М.: Научный мир, 2013, 432 с.
14. Немировская И.А., Сивков В.В. Особенности распределения углеводородов в юго-восточной части Балтийского моря // Океанология. 2012. Т. 52. № 1. С. 34–47.
15. Павленко Л.Ф., Корпакова И.Г., Скрыпник Г.В. и др. Загрязнение северо-западной и юго-восточной частей российского причерноморья нефтяными компонентами в многолетнем аспекте // Экологический вестник научных центров ЧЭС. 2011. № 2. С. 36–43.
16. Патин С.А. Нефтяные разливы и их воздействие на морскую среду и биоресурсы. М.: ВНИРО, 2008. 507 с.
17. Петренко О.А., Авдеева Т.М., Загайная О.Б. Нефтяное загрязнение Керченской бухты в современных условиях // Тр. ЮГНИРО. 2011. Т. 49. С. 130–136.
18. Руководство по методам анализа морских вод. РД 52.10.243-92. / Под ред. Орадовского С.Г. СПб.: Гидрометеиздат, 1993. 264 с.
19. 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: AMAP, 2007. 87 p.
20. Corner E.D. Pollution studies with marine plankton. Part 1 // Advances in marine biology. 1978. V. 15. P. 289–380.
21. 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 Environment. 2003. V.36. P. 57–71.
22. Kolyuchkina G.A., Belyaev N.A., Spiridonov V.A., Simakova U.V. Long-term Effects of Kerch Strait Residual Oil-Spill: Hydrocarbon Concentration in Bottom Sediments and Biomarkers in *Mytilus galloprovincialis* (Lamarck, 1819) // Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences. 2012. №.12. P. 461–469.
23. Monitoring of hazardous substances in the White Sea and Pechora Sea: harmonisation with OSPAR's Coordinated Environmental Monitoring Programme (CEMP) Tromsø: Akvaplan-niva, 2011. 71 p.
24. Readman J.W., Fillmann G., Tolosa I. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea // Mar. Pol. Bull. 2002. V. 44. P. 48–62.
25. Tolosa I., Mora S., Sheikholeslami M.R. et al. Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments // Mar. Pol. Bul. 2004. V. 48. P. 44–60.
26. Wakeham S.G. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea // Mar. Chem. 1996. V. 53. № 2. P. 187–205.
27. Venkatesan M.J. Occurrence and possible sources of perylene in marine sediments. – a Review // Mar. Chem. 1988. V. 25. № 1. P. 1–7.

Features of Hydrocarbon Distribution in the Coastal Zone of the North-Eastern Part of the Black Sea

I. A. Nemirovskaya, V. D. Onegina, B. V. Kononov

Data on the content and composition of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water and sediments in relation to the distribution of total organic carbon, suspended matter, lipids and chlorophyll in the greater Sochi and Gelendzhik and Blue bays were provided. Incoming oil increase the concentration of hydrocarbons in the water and bottom sediments, thereby creating modern hydrocarbon background. Active processes of transformation of organic matter in the water column and on the edge of the water is the bottom resulted in alkanes have dominated natural components despite high concentrations of hydrocarbons (119–252 mg/g). Area river water mixing with the sea acts as geochemical barrier getting into the main part of the pollution of rivers in open sea areas.