

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И ГЕНЕЗИС УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДЕ И ОСАДКАХ АКВАТОРИИ КЕРЧЕНСКОГО ПРОЛИВА

© 2022 г. И. А. Немировская<sup>а, \*</sup>, А. П. Хаустов<sup>б, \*\*</sup>, М. М. Редина<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Нахимовский проспект, д. 36, Москва, 117997 Россия

<sup>б</sup>Российский университет дружбы народов, Миклухо-Маклая, 6, Москва, 117198 Россия

\*e-mail: nemir44@mail.ru

\*\*e-mail: khaustov-ap@rudn.ru

Поступила в редакцию 05.07.2020 г.

После доработки 04.10.2020 г.

Принята к публикации 18.11.2020 г.

Приведены результаты изучения содержания и состава углеводородов (алифатических УВ – АУВ и полициклических ароматических – ПАУ) во взвесьях поверхностных вод и в поверхностном слое донных осадков в апреле и сентябре 2019 г. в Керченском проливе. Установлено, что, несмотря на высокие концентрации АУВ в поверхностных водах (56–186 мкг/л), состав алканов, вследствие быстрой их трансформации и влияния пирогенных выбросов водного транспорта, не соответствовал нефтяному. Низкие концентрации ПАУ во взвесьях (5–9 нг/л) обусловлены их меньшим содержанием в источниках эмиссий, а также схемой течений в проливе. В грубодисперсных донных осадках концентрации АУВ (1–63 мкг/г) и ПАУ (1–728 нг/г) также были ниже, чем в других районах Черного моря. Использование факторного анализа показало, что основной источник загрязнения – пирогенный (продукты сгорания судового топлива). В меньшей степени на состав ПАУ оказывает влияние сток с материка и поступление нефтепродуктов от судоходства.

**Ключевые слова:** алифатические и полициклические ароматические углеводороды, Керченский пролив, взвесь, донные осадки, факторный анализ

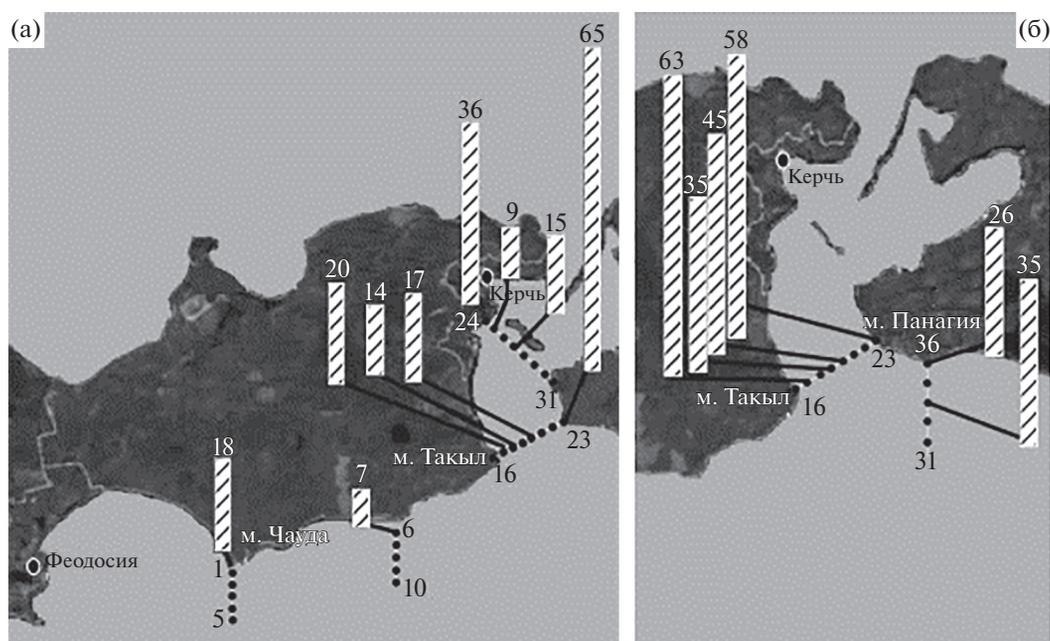
DOI: 10.31857/S0016752522010095

### ВВЕДЕНИЕ

Черное море в настоящее время превратилось в зону основного российского нефтяного экспорта (Матишев и др., 2013). Многолетний спутниковый мониторинг показал, что скопление нефтяных пленок в Российском секторе моря приурочено к Керченскому проливу и акватории портов Новороссийск и Туапсе (Лаврова и др., 2016; Иванов и др., 2017). В Керченском проливе расположен комплекс по перекачке нефти, якорные стоянки судов, места с высокой рекреационной нагрузкой. Необходимость проведения дноуглубительных работ, которые сопровождаются дампингом изъятых грунтов, гидротехническое строительство, а также поступление углеводородов (УВ) из грязевых вулканов в его акватории влияют на биотические и абиотические элементы экосистемы Керченского пролива (Овсяный и др., 2015; Еремеев и др., 2003; Ломакин, Спиридонова, 2010; Шнюков и др., 2010). Поэтому особое внимание уделяется исследованию загрязненности моря нефтяными углеводородами – НУ (Качество морских ..., 2016, 2019; Немировская и др., 2017; Темердашев и др., 2017; Tiganus et al., 2013 и др.).

Учитывая значительное разнообразие источников поступления УВ, задача определения их генезиса становится особенно важной. Она осложняется также формами миграции УВ, фазовыми переходами на границах геохимических барьеров, гидрологическими особенностями морской среды. Поэтому проблема выбора маркеров, адекватно отражающих генезис антропогенных и природных УВ, становится особенно актуальной.

Из-за многокомпонентности нефтей валовые формы анализа УВ могут представлять интерес лишь на начальных стадиях исследования загрязнений. Тем не менее, в большинстве отечественных работ для диагностики нефтяного загрязнения используют алифатические УВ – АУВ (Качество, 2019; Темердашев и др., 2017 и др.), которые относятся к макрокомпонентам в нефтях. Однако значительный природный фон АУВ и изменчивость их содержания и состава под влиянием различных процессов в море делает такую оценку нефтяного загрязнения во многом непрезентативной. В последнее время, при исследовании нефтяного загрязнения чаще всего определяют либо два основных углеводородных класса – АУВ и



**Рис. 1.** Схема расположения станций отбора проб на разрезах в акватории Керченского пролива и концентрации алифатических углеводородов (мкг/г, над столбцами) в верхнем слое донных осадков в апреле (а) и в сентябре (б) 2019 г.

полициклические ароматические углеводороды – ПАУ (Немировская, 2013; Alberty, Reif, 1988; АМАР, 2007; Readman et al., 2002; Wakeham, 1996; Yunker et al., 2015 и др.), либо только ПАУ, которые относятся к стойким органическим загрязняющим веществам (АМАР, 2017; Monitoring, 2011; Morales-Coselles et al., 2017; Tiganus et al., 2013 и др.).

С целью установления загрязненности акватории Керченского пролива проведено определение содержания и состав ПАУ в сопоставлении с содержанием АУВ в поверхностных водах и донных осадках в конце апреля и в начале сентября 2019 г. (рис. 1). Если в апреле 2019 исследования проводили в Керченском проливе и в Феодосийском заливе (рис. 1а), то в сентябре исследования охватывали акваторию только Керченского предпроливья: были сделаны разрезы у мыса Такыл и мыса Панагия и в самом проливе (рис. 1б).

Проблема практического применения маркеров в составе УВ сводится к выявлению основных их источников: петрогенных, пирогенных и биогенных (Немировская, 2017; Хаустов, Редина, 2017; АМАР, 2007; Savinov et al., 2000). Если в сравнительно мягких условиях образования сырых нефтей формируются в основном алкил-замещенные низкомолекулярные арены, то в высокотемпературных процессах горения, как правило, происходит образование неалкилированных переконденсированных ПАУ – пиренов, бенз- и индопиренов (АМАР, 2007). По своей сути задача идентификации генезиса ПАУ включает оценку соотношений концентраций индивидуальных по-

лиаренов: менее устойчивых незамещенных изомеров к более устойчивым, кинетических к термодинамическим (Yunker, McDonald, 1995) либо замещенных к незамещенным, либо сумм более легких 2–3 кольцевых к более тяжелым, содержащих 5–6 колец (АМАР, 2007; Savinov et al., 2000; Yunker et al., 2015). Для ПАУ характерны реакции электрофильного замещения, что приводит к формированию специфичных индивидуальных соединений при фазовых переходах, по сравнению с веществами, для которых характерны реакции присоединения (АМАР, 2017; Savinov et al., 2000). В частности, гидрофобные свойства ПАУ предполагают их вертикальную миграцию с аэрозолями из атмосферы в воду, а затем с участием взвесей в донные осадки.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Пробы воды отбирали пластиковыми батометрами (система Розетта) на гидрологических станциях. Взвесь для изучения липидов, АУВ,  $C_{орг}$  выделяли фильтрацией при 0.2 атм. на предварительно прокаленные при 450°C стекловолоконные фильтры GF/F (0.7 мкм), а для изучения взвеси – на предварительно отмытые соляной кислотой и взвешенные ядерные фильтры диаметром (0.45 мкм). В апреле ПАУ определяли только в осадках, а в сентябре были проанализированы пробы взвесей и донных осадков.

Донные осадки (слой 0–3 см) отбирали дночерпателем и замораживали при  $-18^{\circ}C$ . Если были

видны поверхностные слои разного цвета, то отбирали верхний рыжий окисленный слой 0–0.5 см и восстановленный серый слой 0.5–3 см. Для анализа в стационарной лаборатории пробы размораживали, сушили при температуре 50°C, определяя влажность осадков.

Из подсушенных на воздухе проб взвесей и высушенных проб донных осадков (фракция 0.25–0.5 мм) на ультразвуковой бане “Сапфир” метилхлоридом экстрагировали суммарную фракцию (липиды). УВ выделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле: АУВ – гексаном, а ПАУ – смесью гексана с бензолом (3 : 2) (Venkatesan, Kaplan, 1987). Концентрацию липидов (до колоночной хроматографии на силикагеле) и АУВ (после колоночной хроматографии) определяли ИК-методом на спектрофотометре “IRAffinity-1 Shimadzu Япония” по полосе 2930 см<sup>-1</sup>. В качестве стандарта использовали смесь (по объему): 37.5% изооктана, 37.5% гексадекана и 25% бензола (ГСО 7248-96, разработчик: АОЗТ “Экрос”). Чувствительность метода – 4 мкг/мл экстракта (Немировская, 2013). Этот метод используется в качестве арбитражного при анализе нефтяных УВ (Качество..., 2016, 2019).

Органический углерод (C<sub>орг</sub>) в донных осадках определяли методом сухого сжигания на анализаторе АН-7560. Для пересчета концентраций АУВ в осадках в концентрации C<sub>орг</sub> использовали коэффициент 0.86.

Состав алканов определяли методом газовой хроматографии на приборе Кристалл-Люкс 4000-М, с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой 30 м × 0.22 мм фирмы “Supelco”, с фазой: 5% фенила и 95% метилполисилоксана, при программировании температуры от 60 до 300°C, со скоростью 8°/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 (фирма Shimadzu) с колонкой Envirosep PP, 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 см<sup>3</sup>/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 (Monitoring..., 2011): нафталин (*Naph*), 1-метилнафталин (*M\_Naph*), 2-метилнафталин (*2M\_Naph*), аценафтен (*Ace*), флуорен (*Flu*), фенантрен (*Phen*), антрацен (*Antr*), флуорантен (*Flt*), пирен (*Pyr*), бенз(а)антрацен (*BaA*), хризен (*Chr*), бенз(е)пирен (*BeP*), бенз(а)пирен (*BaP*), дибенз(а, h)антрацен

(*DbA*), бенз(g,h,i)перилен (*BPl*), индено(1,2,3-c,d)пирен (*Ip*), бенз(б)флуорантен (*BbFlu*).

Полученный материал базируется на анализе 65 проб взвесей и 31 проб донных осадков на содержание АУВ; 19 проб взвесей и 21 проб осадков – на состав алканов; 5 проб взвесей и 21 проб осадков – на содержание и состав ПАУ.

Для идентификации источников ПАУ использовали корреляционный анализ, а также факторный анализ (метод главных компонент в сочетании с процедурами вращения методами варимакс и варимакс с нормализацией) для выявления оптимальных (наиболее информативных) признаков в многомерном пространстве (Savinov et al., 2000; Yunker et al., 2015).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные данные показали, что наиболее высокие концентрации АУВ во взвеси поверхностных вод были установлены непосредственно в Керченском проливе. Так, в апреле при среднем содержании АУВ 102 мкг/л, в Керченском проливе их концентрации изменялись в интервале 110–160 мкг/л, а в Феодосийском заливе – в интервале 70–110 мкг/л (Немировская и др., 2020). Повышенная доля АУВ в составе липидов в среднем 72% по сравнению с 38% в центральной части моря может косвенно указывать на присутствие нефтяных УВ. Относительное увеличение концентраций АУВ в составе липидов происходит при поступлении нефтепродуктов (Немировская, 2013).

В сентябре, несмотря на некоторое снижение концентраций АУВ (в среднем 93 мкг/л), их содержание оставалось довольно высоким, и даже при наиболее низких величинах на станциях 12 (56 мкг/л) и 22 (55 мкг/л), они превышали 50 мкг/л – ПДК для нефтяных УВ. Эти концентрации оказались выше, чем в поверхностных водах в районе порта Туапсе – другой “горячей точки” в черноморской зоне РФ (Лаврова и др., 2016). В этом районе содержание АУВ изменялось от 16 до 49 мкг/л, в среднем – 29 мкг/л, и только в самой реке Туапсе при концентрации взвеси 16.2 мг/л их содержание достигало 275 мкг/л (Немировская и др., 2020).

Концентрации алканов в большинстве проб в районе Керченского пролива колебались в интервале 0.19–1.05 мкг/л, что составило всего 0.4–0.7% от АУВ. Конфигурация хроматограмм не соответствовала нефтяному, для которого характерно плавное распределение гомологов (рис. 2а). В низкомолекулярной области доминировал либо алкан фитопланктона (*n-C<sub>17</sub>*), либо микробильные четные гомологи (*n-C<sub>16</sub>*, *n-C<sub>18</sub>*), характерные для алканов поверхностных морских вод (Nishimura, Baker, 1986) и вод Черного и Азовского мо-

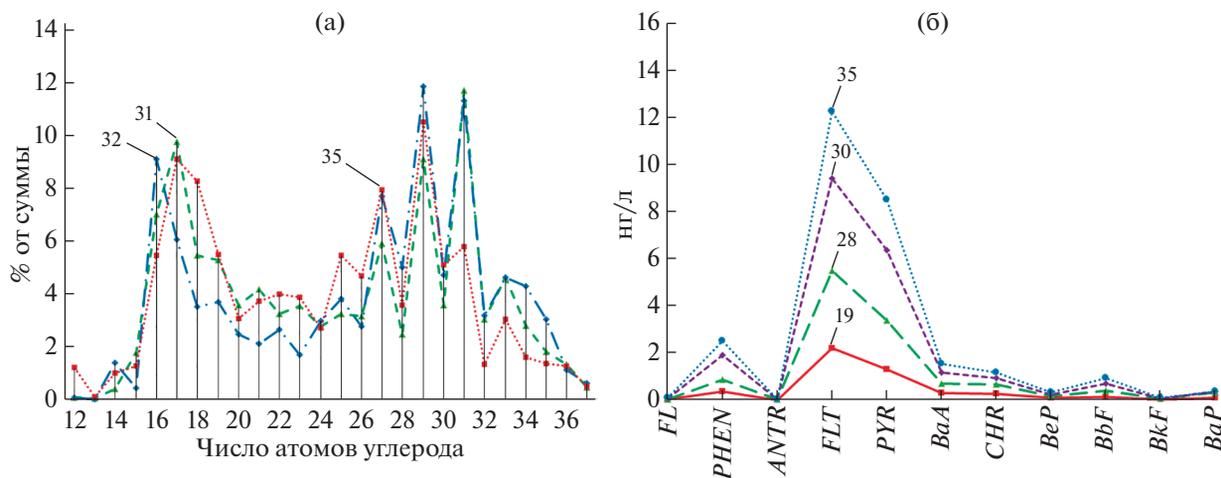


Рис. 2. Состав алканов (а) и ПАУ (б) в пробах взвеси на отдельных станциях (19, 28...35 – номера станций).

рей (Темердашев и др., 2017). В высокомолекулярной области преобладала серия нечетных гомологов  $n$ -C<sub>25</sub>–C<sub>31</sub>, присущих воскам высших растений (Corner, 1998; Yunker et al., 2015).

Содержание ПАУ во взвеси поверхностных вод изменялось от 5 до 9 нг/л (табл. 1). В их составе доминировали флуорантен (*Flt*) и пирен (*Pyr*) (рис. 2б). В продуктах горения различных видов топлива обычно доминирует *Pyr*. Однако из-за меньшей устойчивости он легче деградирует, чем *Flt* (Ровинский и др., 1988). Отношение  $Flt/(Flt + Pyr)$  изменялось в разных участках Керченского предпроливья в сравнительно узком интервале: 0.57–0.63, что присуще свежему загрязнению, так как в пробах трансформированных ПАУ концентрации *Flt* значительно выше, чем *Pyr* (Немировская, 2013; Хаустов, Редина, 2017). Низкие значения отношения  $Naph/Phen$  (0.05–0.11) могут указывать на незначительное включение нефтяных аренов.

В донных осадках Керченского предпроливья концентрации  $C_{орг}$ , АУВ и ПАУ были довольно низкими. Их средние значения для апрельской и сентябрьской съемок колебались в интервалах:  $C_{орг}$  – 0.49–0.63%, АУВ – 21–38 мкг/г и ПАУ – 202–277 нг/г. Связано это с тем, что непосредственно прилегающие к берегам Керченского полуострова участки дна сложены песками, которые распространяются до глубин 3–5 м (Овсяный и др., 2015). Мелководная прибрежная, довольно узкая полоса дна пролива занята песчаными, галечными и ракушечными отложениями (Овсяный и др., 2015; Шнюков и др., 2010). Гранулометрический тип осадков оказывает основное влияние на концентрации органических соединений. Наблюдалась связь в распределении  $C_{орг}$  и влажности осадков (Вл.), зависящей от их литологического состава, а коэффициенты корреляции ( $r$ )

для разных сезонов в поверхностном слое изменялись от 0.77 (апрель) до 0.87 (сентябрь).

Концентрации АУВ колебались от 1 до 63 мкг/г сухого веса (Немировская и др., 2020). В большей степени (по сравнению с АУВ) изменялось содержание в донных осадках ПАУ: 1.2–728 нг/г (в 607 раз). Столь большой диапазон концентраций обусловлен различными источниками полиаренов, и изменчивостью индивидуальных соединений в седиментационных процессах. Тем не менее, гранулометрический тип осадков, несомненно, оказывает влияние на распределение ПАУ, так как минимальное (на ст. 6, песчаный осадок) и максимальное (на ст. 17, алевритовый ил) содержание совпадали с минимальным (0.017, 20%) и максимальным (1.492, 58%) содержанием  $C_{орг}$  и влажности.

Несмотря на различные источники УВ, существовали также связи между распределением  $C_{орг}$  и АУВ в поверхностном слое осадков, так как значения  $r$  изменялись от 0.84 (сентябрь) до 0.93 (апрель). Распределение концентраций АУВ и ПАУ также коррелировали между собой, и значения коэффициентов корреляции для разных сезонов совпадали:  $r(АУВ-ПАУ) = 0.75$ . Обусловлено это быстрой трансформацией различных углеводородных классов при поступлении в донные осадки. Необходимо отметить, что подобные зависимости в распределении АУВ и  $C_{орг}$  были отмечены в песчаных осадках во время половодья в рукавах устьевой области Северной Двины –  $r(АУВ-C_{орг}) = 0.81$ , несмотря на поступление в воды реки в этот период большого количества взвесей и сорбированных ими различных загрязняющих веществ (Немировская, 2013). Последнее может свидетельствовать также об одинаковых путях поступления природных и антропогенных соединений в донные осадки. Только при очень

Таблица 1. Концентрации органических соединений на некоторых станциях и распределение маркеров в составе ПАУ

Станция	Горизонт, см	АУВ, мкг/г	$C_{орг} \%$	$\Sigma$ ПАУ, нг/г	% $\Sigma$ Нарх от $\Sigma$ ПАУ	Flt/Pyr	$\Sigma$ Нарх/Phen	(Pyr + Flt)/(Phen + Chr)	Phen/Antr	Antr/(Antr + Phen)	BaA/(BaA + Chr)	Flt/Pyr (Flt + Pyr)	BaP/(BaP + BeP)
Взвесь*, сентябрь													
14	0	114	130	14	0.93	1.60	0.11	2.46	60.0	0.02	0.65	0.62	0.19
19	0	96	160	11	0.72	1.72	0.10	2.07	41.0	0.02	0.52	0.63	0.49
27	0	111	272	14	0.63	1.55	0.10	2.43	93.0	0.01	0.53	0.61	0.78
30	0	138	240	20	0.59	1.32	0.05	2.23	76.7	0.01	0.60	0.57	0.14
35	0	86	114	17	1.02	1.32	0.11	2.57	75.0	0.01	0.61	0.57	0.14
Осадки, апрель													
1	0-3	18	0.062	18	7.91	2.58	0.37	0.29	22.7	0.04	0.00	0.45	0.60
6	0-3	7	0.017	1	не опред.	2.50	-	0.50	-	-	-	-	-
17	0.5-3	20	0.752	631	2.25	1.55	0.45	0.93	3.0	0.25	0.41	0.08	0.47
18	0-3	14	0.327	135	7.13	1.48	1.00	0.65	5.6	0.15	0.40	0.15	0.47
20	0-3	17	0.225	71	4.51	1.89	0.53	0.61	10.7	0.09	0.40	0.17	0.45
24	0.5-3	36	1.072	599	3.67	1.49	0.79	0.93	4.0	0.20	0.41	0.10	0.46
25	0-3	9	0.180	79	5.70	1.41	0.52	0.64	9.6	0.09	0.37	0.14	0.48
27	0-3	15	0.21	90	6.22	1.36	0.68	0.67	7.6	0.12	0.38	0.14	0.50
Осадки, сентябрь													
1	0-3	18	0.287	129	8.40	1.54	0.75	0.44	10.6	0.09	0.35	0.32	0.44
2	0-3	16	0.215	43	7.29	1.41	1.50	0.67	8.5	0.11	0.33	0.15	0.43
3	0-0.5	40	0.512	173	6.89	1.50	0.80	0.47	11.2	0.08	0.33	0.06	0.48
3	0.5-3	26	0.407	365	2.71	1.71	0.38	0.32	3.1	0.24	0.57	0.19	0.41
4	0.5-3	22	0.507	284	6.38	1.63	0.84	0.59	7.8	0.11	0.43	0.28	0.50
5	0.5-3	40	0.785	489	3.58	1.42	0.79	0.74	7.6	0.12	0.40	0.14	0.48
17	0-0.5	63	1.432	728	4.26	1.44	0.84	0.66	6.4	0.14	0.43	0.16	0.45
17	0.5-3	43	1.132	477	7.70	1.48	0.97	0.60	8.7	0.10	0.37	0.25	0.46
19	0-0.5	35	0.622	325	7.36	1.26	0.95	0.54	9.3	0.10	0.34	0.24	0.48
19	0.5-3	30	0.44	176	6.18	1.41	0.65	0.51	11.7	0.08	0.33	0.21	0.49
20	0-3	45	0.325	86	14.58	1.78	1.01	0.45	15.1	0.06	0.26	0.33	0.40
34	0-3	48	0.123	55	23.02	1.53	1.29	0.70	19.8	0.05	0.16	0.64	0.47
36	0-3	26	0.164	55	16.28	1.53	0.78	0.47	19.8	0.05	0.07	0.41	0.48

\* Во взвеси концентрации приведены в расчете на литр, а  $C_{орг}$  в мкг/л.

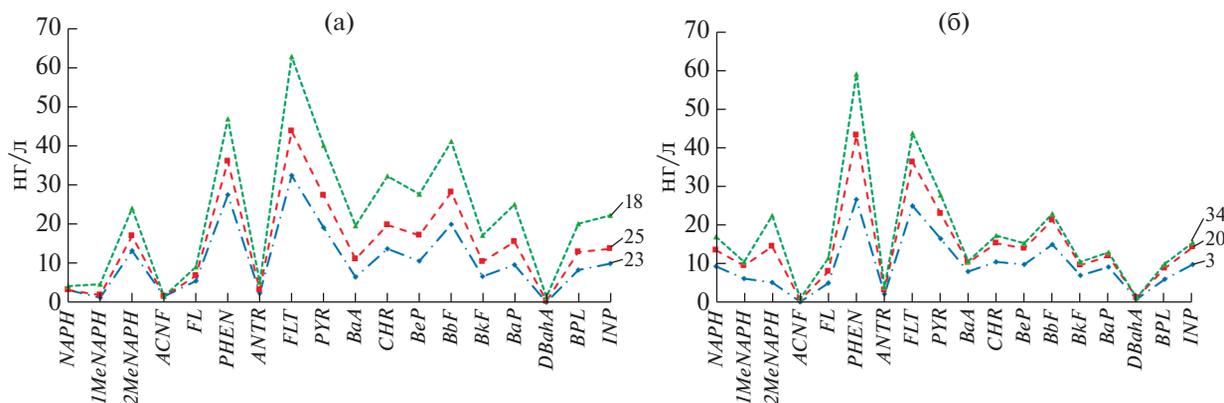


Рис. 3. Типичный состав ПАУ донных осадков в апреле (а) и в сентябре (б) 2019 г. 18, 25 .... — номера станций.

высоких концентрациях АУВ (до 329 мкг/г) не наблюдалась связь их распределения с  $C_{орг}$ . В частности, в протоке Кузничиха, в рукаве устьевой области Северной Двины:  $r(Вл-АУВ) = 0.28$ ,  $r(C_{орг}-АУВ) = 0.19$  ( $n = 8$ ).

Состав ПАУ в донных осадках акватории Керченского пролива был более разнообразным по сравнению со взвесью (рис. 26 и 3). Последнее обусловлено более высокими их концентрациями в осадках. Если во взвеси доля низкомолекулярных ПАУ не превышала 12%, а основу (71–74%) составляла сумма *Flt* + *Pyr*, то в осадках доля только нафталинов колебалась в интервале 2.2–23.0%, с максимумом на ст. 34. Повышенное содержание нафталинов, маркирующих нефтяные УВ, присуще донным осадкам у мыса Чауда на ст. 1 – 7.9–8.4%, и в районе самого Керченского пролива (14.6–23.0%).

Несмотря на широкий диапазон концентраций суммы ПАУ, корреляционный анализ показал наличие тесных связей между индивидуальными полиаренами. Минимальную степень связи с суммой ПАУ демонстрируют нафталин и его гомологи – наиболее легкие, летучие и растворимые из идентифицированных УВ (Parrá et al., 2020).

Результаты группировок ПАУ в донных осадках и на взвесьях наиболее четко видны на дендрограмме кластерного анализа (метод Варда, Евклидовы расстояния, рис. 4). Согласно молекулярным массам ПАУ в основном распределялись на 2 группы: наиболее легкие (нафталин с гомологами, флуорен, фенантрен) и высокомолекулярные, образующиеся в пирогенных процессах. Кластерный анализ ПАУ позволил разделить пробы на следующие классы. Класс 1: осадки и взвеси с наиболее высокими концентрациями суммы ПАУ (от 325 до 728 нг/г в осадках), в которых преобладал *Flt* – 12% проб; Класс 2: осадки и взвеси со “средними” концентрациями суммы ПАУ (от 18 до 173 нг/г в осадках), в которых также преобладал *Flt* – 13% проб; Класс 3: осадки и взвеси

с низкими концентрациями суммы ПАУ (от 1.20 до 129 нг/г в осадках), в которых преобладали *Flt* – 17%, *Phen* – 12%, *Pyr* – 11% проб. Для оценки пространственного распределения объектов использовали метод главных компонент, позволяющий наиболее эффективно проводить анализ многомерных данных. Полученная схема распределения объектов в плоскостях  $GK_1$  и  $GK_2$  (рис. 5) во многом подтверждает модель кластерной классификации, так как точки в основном сгруппированы в единое облако. Удаленные от общей группы (“аномальные”) пробы (рис. 5а) приурочены к станциям: 19 (сентябрь, 0–0.5 см), 17 (апрель, сентябрь 0–0.5, 0.5–3 см); 5 (сентябрь, 0.5–3 см) и 24 (апрель, 0–3 см). Факторный анализ распределения ПАУ в объектах (рис. 5б) показал, что “аномальные” значения характерны для ПАУ, представленных в пробах с максимальными концентрациями *Flt*, *Phen* и *Pyr*. Остальные полиарены довольно близко расположены друг по отношению к другу и выстраиваются вдоль оси  $GK_1$  (рис. 5б). Это свидетельствует о близости дисперсий концентраций относительно средних величин и, следовательно, о сравнительно однородных гидролого-геохимических условиях формирования осадков. Для имеющегося массива данных был проведен расчет индикаторных соотношений индивидуальных ПАУ, что позволило определить их происхождение (табл. 2). Большая часть маркеров указывает на пирогенное происхождение полиаренов во взвесьях и донных осадках. Особенно явно это подтверждается соотношением  $Flt/(Flt + Pyr)$ , которое попадает в “пирогенный” интервал значений в 100% случаев. На пирогенный источник ПАУ также указывает отношение  $BaA/(BaA + Chr)$  – 88.5% случаев. Часть маркеров свидетельствует о смешанном происхождении полиаренов (пирогенное + петрогенное) в объектах; а часть характеризует подверженность фотолизу, обусловленного загрязнением от судов, работающих при сжигании топлива (табл. 2).

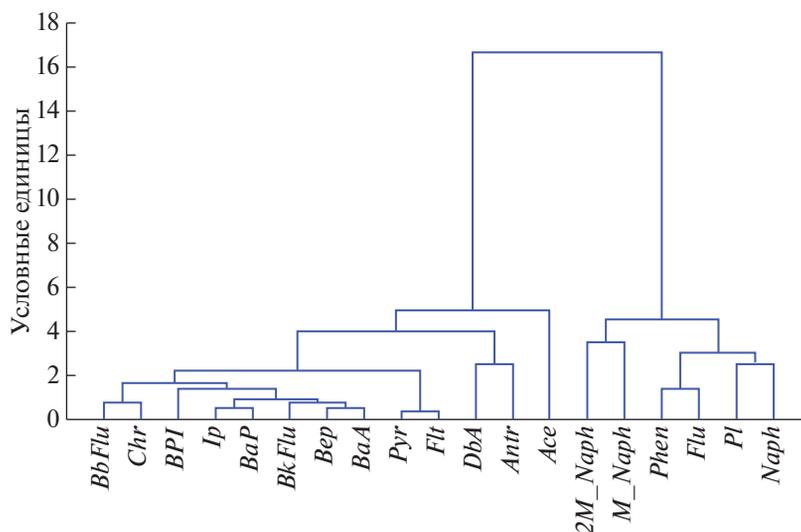


Рис. 4. Группировки ПАУ по результатам кластерного анализа индивидуальных соединений.

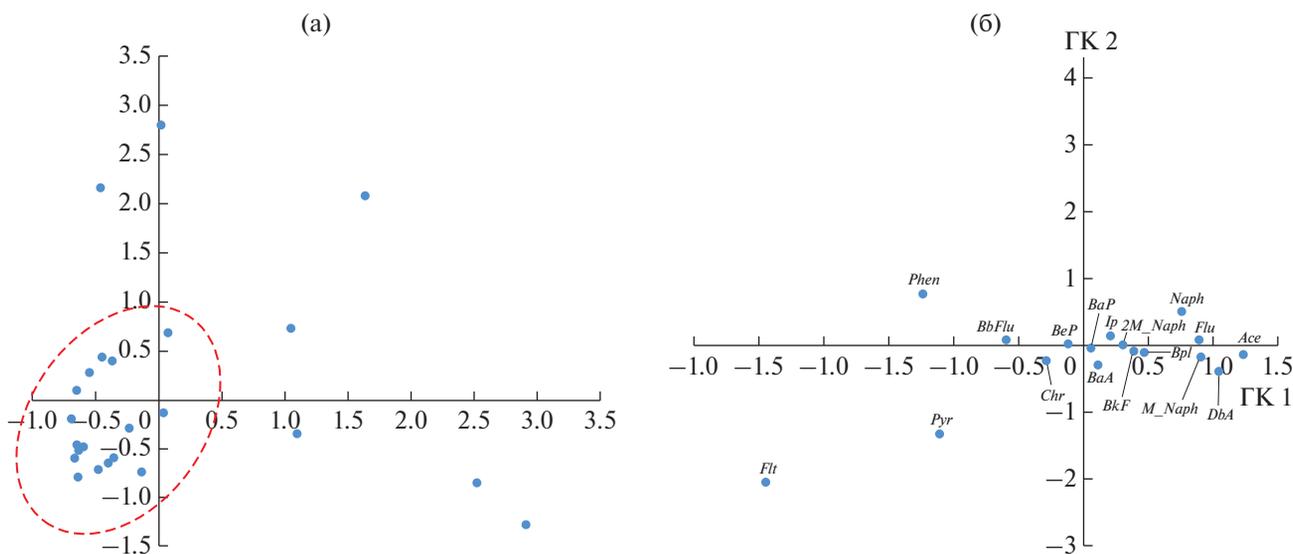


Рис. 5. Распределение проб (а) и взаимосвязи индивидуальных ПАУ (б) по результатам компонентного анализа.

Таким образом, проведенные исследования установили высокие концентрации АУВ как во взвеси поверхностных вод, превышающих 50 мкг/л, так и в донных осадках, превышающих 10 мкг/г — фоновый уровень для АУВ в песчанистых осадках (Качество морских..., 2016, 2019; Tolosa et al., 2004). Несмотря 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. Интенсивность бактериальной трансформации увеличивается с ростом температуры воды. Поэтому во время сентябрьской съемки в поверхностных

водах в составе алканов увеличивалась доля четных низкомолекулярных гомологов. Ранее также отмечали, что в водах Черного моря в составе алканов в низкомолекулярной области доминировали гомологи  $n\text{-C}_{16}$ ,  $\text{-C}_{17}$ ,  $\text{-C}_{18}$ , имеющие автохтонное происхождение (Немировская и др., 2017; Темердашев и др., 2017). В результате состав алканов не соответствовал нефтяному.

Особенности циркуляции вод в Керченском предпроливье и неоднородность поля скоростей в поперечном сечении пролива (Ижицкий, Завьялов, 2017) способствуют концентрированию большинства загрязняющих веществ не только в самом

**Таблица 2.** Индикаторные соотношения ПАУ, характеризующие их генезис

Соотношение	Возможный генезис ПАУ	% случаев
<i>Phen/Antr</i>	<10 – сжигание топлива	50
	>10 – нефтяное происхождение	50
<i>Antr/(Antr + Phen)</i>	>0.1 – сжигание топлива	62
	<0.1 – петрогенное происхождение	38
<i>BaA/(BaA + Chr)</i>	> 0.50 – сжигание топлива	89
	< ≈0.20 – нефтяное происхождение	11
<i>Flt/(Flt + Pyr)</i>	> 0.50 – нефтяное происхождение	100
	<i>BaP/BP</i>	>0.6 – сжигание топлива
<i>BaP/(BaP + BeP)</i>	<0.60 – не сулоходный источник	19
	≈0.5 – свежее загрязнение	16
<i>Ip/(Ip + BPl)</i>	<0.5 – подвергшееся фотолизу	84
	< 0.2 – нефтяное происхождение	19
$\Sigma(2\text{-}3\text{кольца})/\Sigma(5\text{-}6\text{ колец})$	>0.2 – пирогенное происхождение	81
	>1 – нефтяное происхождение	19
	<1 – сжигание топлива	81

проливе, но и в западной части исследованного района у мысов Чауда и Такыл.

В донных осадках концентрации алифатических УВ и  $C_{\text{орг}}$  уменьшались при переходе от окисленного к восстановленному слою, а содержание ПАУ, наоборот, увеличивалось в этих слоях. Последнее, видимо, определяется повышенной эмиссией полиаренов в 50-ые годы прошлого века, вызванной сжиганием угля (Ровинский и др., 1988).

Необходимо отметить, что благодаря грубодисперсному составу осадков содержание ПАУ в акватории Керченского пролива было ниже (табл. 1), чем в других районах Черного моря. В частности, в илистых осадках румынского шельфа их концентрации ( $\Sigma 16$  ПАУ) изменялись в интервале 141–6983 нг/г, а в Стамбульском проливе, Турции ( $\Sigma 8$  ПАУ) – в интервале 0.4–1703 нг/г (Tiganus et al., 2013)

В силу своих структурных особенностей ПАУ наиболее репрезентативно отражают кинетику процессов вертикальной и горизонтальной миграции естественных и антропогенных потоков УВ (Хаустов, Редина, 2017; Morales-Coselles et al., 2017; Yunker et al., 2015). Индикаторные соотношения состава ПАУ, применяемые для выявления источников антропогенного загрязнения, указали на высокотемпературные процессы сжигания топлива (Kucuksezgin et al., 2013), так как в большинстве проб определен пирогенный генезис ПАУ. Подтверждением этому может быть также распределение суммарной концентрации ПАУ. Наиболее высокие уровни загрязнения установлены на станциях с заиленными осадками: 17, 19 и 24 (табл. 1). Основным источником загрязнения – поступление продуктов сгорания топлива при деятельности судов. Этот же вывод

был сделан при исследовании черноморского шельфа Румынии (Tiganus et al., 2013), где соотношения маркеров в составе ПАУ донных осадков указали, что источник загрязнения – высокотемпературные пиролитические процессы. При этом донные осадки Черноморского сектора Азии по данным 2011–2012 гг. классифицировали как загрязненные (17% проб) и сильно загрязненные (65%) (Traven et al., 2008).

Обнаружение нафталина и его гомологов во всех пробах в составе ПАУ донных осадков было неожиданным, так как они практически отсутствовали 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 *Phen/Antr* и *Antr/(Antr + Phen)*.

## ВЫВОДЫ

Воды и осадки акватории Керченского пролива отличаются высокими концентрациями АУВ. Из-за быстрой трансформации состав алканов не соответствует нефтяному. Поступление загрязняющих веществ в морскую среду повышает содержание УВ в воде и донных осадках, создавая временный углеводородный фон.

Влияние загрязняющих веществ в большей степени проявляется в составе более устойчивого углеводородного класса – ПАУ. Невысокие концентрации ПАУ в воде (5–9 нг/л) и в донных осадках 1–728 нг/г обусловлены, как схемой течений, так и грубодисперсным составом отложений Керченского пролива.

Наличие корреляционных зависимостей между органическими соединениями и молекулярные маркеры состава ПАУ могут свидетельствовать об однородных гидролого-геохимических условий формирования осадков.

Распределение ПАУ в пробах донных отложений в рассмотренном районе позволяет оценить загрязнение в основном как пирогенное, в меньшей степени — нефтяное, подвергшееся влиянию процессов трансформации. Наиболее вероятный источник загрязнений — поступление УВ от сжигания судового топлива.

*Авторы признательны П.О. Завьялову за организацию работ по исследованию Керченского пролива, А.Б. Грабовскому, Б.В. Коновалову, П.В. Хлебонашеву — за отбор проб, А. В. Храмовой и И.С. Халикову — за помощь в проведении анализов.*

*Исследования проводили в рамках государственного задания (тема № 0128-2021-0015), экспедиции при поддержке РФФИ (проект 18-05-80049), обобщение материалов при поддержке Минобрнауки России, номер соглашения 075-15-2021-941.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Еремеев В.Н., Иванов В.А., Ильин Ю.П. (2003). Океанологические условия и экологические проблемы Керченского пролива. *Морской экологический журн.* 2(3), 27-39.
- Иванов А.Ю., Кучейко А.А., Филимонова Н.А., Кучейко А.Ю., Евтушенко Н.В., Терлеева Н.В., Ускова А.А. (2017). Пространственно-временное распределение пленочных загрязнений в Черном и Каспийском морях по данным космической радиолокации: сравнительный анализ. *Исследование Земли из космоса.* (2), 13-25.
- Ижицкий А.С., Завьялов П.О. (2017). Гидрофизическое состояние вод Феодосийского залива в мае 2015 г. *Океанология.* 57(4), 538-545.
- Качество морских вод по гидрохимическим показателям. Ежегодник 2015. (2016) (Под ред. Коршенко А.Н.). М.: Наука, 184 с.
- Качество морских вод по гидрохимическим показателям. Ежегодник 2018. (2019) (Под ред. Коршенко А.Н.). М.: Наука, 190 с.
- Лаврова О.Ю., Митягина М.И., Костяной А.Г. (2016). *Спутниковые методы выявления и мониторинга зон экологического риска морских акваторий.* М: ИКИ РАН, 334 с.
- Ломакин П.Д., Спиридонова Е.О. (2010). Природные и антропогенные изменения в полях важнейших абиотических элементов экологического комплекса Керченского пролива в течение двух последних десятилетий. Севастополь: ЭКОСИ/Гидрофизика, 118 с.
- Матишов Г.Г., Инжебейкин Ю.И., Савицкий Р.М. (2013). Воздействие на среду и биоту аварийного разлива нефтепродуктов в Керченском проливе в ноябре 2007 г. *Водные ресурсы.* 40(3), 259-273.
- Немировская И.А. (2013). Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М.: Научн. мир, 432 с.
- Немировская И.А., Онегина В.Д., Коновалов Б.В. (2017). Углеводороды во взвеси и осадках различных районов российского сектора Черного моря. *МГЖ.* (4), 48-60.
- Немировская И.А., Завьялов П.О., Коновалов Б.В., Храмова А.В. (2020). Содержание и состав углеводородов в воде и осадках в районе Керченского пролива. *ДАН, Науки о Земле.* 492(1), 118-123.
- Овсяный Е.И., Коновалов С.К., Митропольский А.Ю., Контедьанец Е.А. (2015). Органический углерод и карбонатность современных донных отложений Керченского пролива. *Геохимия.* (12), 1120-1131.
- Ovsyanyi E.I., Konovalov S.K., Mitropol'skii A.Yu., Kotel'yanets E.A. (2015). Organic Carbon and Carbonates in the Recent Bottom Sediments of the Kerch Strait *Geochem. Int.* 53(12), 1123-1133.
- Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. (1988). *Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов.* Л.: Гидрометеиздат, 224 с.
- Темердашев З.А., Павленко Л.Ф., Корпакова И.Г., Ермакова Я.С., Экилик В.С. (2017). Генезис углеводородов в воде и донных отложениях Азовского и Черного морей. *Экологическая химия.* 26(2), 101-108.
- Хаустов А.П., Редина М. М. (2017). Геохимические маркеры на основе соотношений концентраций ПАУ в нефти и нефтезагрязненных объектах. *Геохимия.* (1), 57-67.
- Khaustov A.P., Redina M.M. (2017). Geochemical Markers Based on Concentration Ratios of PAH in Oils and Oil-Polluted Areas. *Geochem. Int.* 55(1), 98-107.
- Шнюков Е.Ф., Емельянов В.А., Кузнецов А.С., Кувковская Т.С., Щипцов А.А. (2010). Геолого-геохимические исследования в 65-м рейсе НИС "Профессор Водяницкий" в Черном море (июль-август 2010 г.). *Геология и полезные ископаемые Мирового океана.* (3), 94-98.
- Alberty R.A., Reif A.K. (1988) Standard chemical thermodynamic properties of polycyclic aromatic hydrocarbons and their isomer groups. I. Benzene series. *J Phys Chem. Ref. Data.* 17(1), 241-253.
- AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme) (2007). *Ch. 4. Sources, Inputs and Concentrations of Petroleum Hydrocarbons, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and other Contaminants Related to Oil and Gas Activities in the Arctic.* Oslo: AMAP, 87 p.
- AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme) (2017): *Chemicals of Emerging Arctic Concern.* Oslo, Norway, 353 p.
- Corner E.D. (1978). Pollution studies with marine plankton. Part 1. *Advances in marine biology.* (15), 289-380.
- Kucuksezgin F., Pazi I. Gonul T., Duman M. (2013). Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in Cilician Basin shelf sediments (NE Mediterranean). *Mar. Poll. Bull.* (1-2), 330-335.
- Morales-Coselles C., Yunker M.B., Ross P.S. (2017). Identification of spilled oil from the MV Marathassa (Vancouver, Canada 2015) using alkylPAH Isomer ratios. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* (73), 118-130.
- Monitoring of hazardous substances in the White Sea and Pechora Sea (2011): harmonization with OSPAR's Coordinated Environmental Monitoring Programme (CEMP) Tromsø: Akvaplan-niva, 71p.

- Nishumura M., Baker E.W. (1986). Possible origin of n-alkanes with remarkable even-to-odd predominance in recent marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **50**(2), 299-305.
- Parra Y.J., Oloyede O.O., Pereira G.M., de Almeida Lima P.H.A., da Silva Caumo S.E., Morenikej O.A., de Castro Vasconcellos P . (2020). Polycyclic aromatic hydrocarbons soils and sediments in Southwest Nigeria. *Environ. Poll.* **259**(4).  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113732>
- Readman J.W., Fillmann G., Tolosa I. (2002). Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Mar. Poll. Bull.* **44**(1), 48-62.
- Savinov V.M., Savinova T.M., Carrol J., Matishev G., Dahle S., Naes K. (2000) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in sediments of the White Sea, Russia. *Mar. Poll. Bull.* **40**(10), 807-818.
-  iganu  M., Coatu V., Laz r L., Oros A., Daiana A. (2013). Identification of the Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments from the Romanian Black Sea Sector. *Cercet ri Marine.* **43**, 187-196
- Tolosa I., Mora S., Sheikholeslami M.R., Villeneuve J, Bartocci J. Cattini C. (2004). Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. *Mar. Poll. Bull.* **48**, 44-60.
- Traven L., Zaja R., Loncar J., Smital T., Micovic V. (2008). CYP1A induction potential and the concentration of priority pollutants in marine sediment samples – In vitro evaluation using the PLHC-1 fish hepatoma cell line. *Toxicology in vitro.* **22**(6), 1648-1656.
- Venkatesan M.I., Naidu A.S., Blanchard A.L., Misra D., Kelley J.J. (2013). Historical changes in trace metals and hydrocarbons in nearshore sediments, Alaskan Beaufort Sea, prior and subsequent to petroleum-related industrial development: Part II. Hydrocarbons. *Mar. Poll. Bull.* **77**(1), 147-164.
- Wakeham S.G. (1996). Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea. *Mar. Chem.* **53**(2), 187-205.
- Yunker M.B., Macdonald R.W. (1995). Composition and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mackenzie River and on the Beaufort Sea shelf. *Arctic*, **48**(2), 118-129.
- Yunker M.B., Macdonald R.W., Ross P.S., Sophia C., Johannessen B., Neil D. (2015). Alkane and PAH provenance and potential bioavailability in coastal marine sediments subject to a gradient of anthropogenic sources in British Columbia, Canada. *Org. Geochem.* **89–90**, 80-116.