

УГЛЕВОДОРОДЫ В ВОДАХ И ДОННЫХ ОСАДКАХ КЕРЧЕНСКОГО ПРОЛИВА¹

© 2021 г. И. А. Немировская^а, *, П. О. Завьялов^а, А. В. Храмцова^а

^аИнститут океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, 117997 Россия

*e-mail: nemir44@mail.ru

Поступила в редакцию 20.03.2020 г.

После доработки 17.06.2020 г.

Принята к публикации 25.09.2020 г.

Приведены результаты изучения содержания и состава алифатических углеводородов во взвеси поверхностных вод и в поверхностном слое донных осадков в апреле и сентябре 2019 г. в Керченском проливе в сравнении с другими районами Черного моря. Несмотря на высокие концентрации алифатических углеводородов (особенно в водах самого пролива – 110–160 мкг/л и в песчанистых осадках – 16–63 мкг/г), состав алканов не соответствовал нефтяному из-за быстрой трансформации нефтяных углеводородов. Загрязненность вод и осадков пролива проявлялась в повышенном содержании углеводородов в составе липидов и $C_{орг}$, в наличии нафтено-ароматических соединений в составе алканов, в доминировании фитана над пристаном.

Ключевые слова: нефтяное загрязнение, взвесь, донные осадки, алифатические углеводороды, Керченский пролив.

DOI: 10.31857/S0321059621020085

Керченский пролив – район с характерными трансграничными экономическими и экологическими проблемами. Его береговая часть характеризуется высокой плотностью населения и развитой городской и промышленной инфраструктурой. С другой стороны, это транспортный коридор между Азовским и Черным морями с последующим выходом в Средиземное море. Интенсификация судоходства, рейдовая перевалка грузов, функционирование портов и верфей, загрязнения с судов в процессе эксплуатации и при авариях, необходимость проведения дноуглубительных работ, которые сопровождаются дампингом изъятых грунтов, гидротехническое строительство, а также поступление углеводородов из грязевых вулканов влияют на биотические и абиотические элементы экосистемы пролива [2, 11, 17, 19]. Кроме того, эта акватория имеет рекреационное и рыбопромысловое значение [17]. В этом районе уже происходили серьезные нефтяные разливы [7, 12].

С целью изучения происхождения и уровней содержания углеводородов проведено изучение алифатических углеводородов (АУВ) в апреле и в сентябре 2019 г. во взвеси поверхностных вод и в донных осадках (ДО) в акватории Керченского

пролива в сравнении с другими районами Черного моря.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В исследованиях использованы методы, принятые при анализе нефтяных и биогенных АУВ [5, 6, 16]. Отбор проб проводили пластиковыми батометрами (система Розетта) на гидрологических станциях. Взвесь для изучения органических соединений (ОС): липидов, АУВ, $C_{орг}$, хлорофилла “а” (хл а), – выделяли фильтрацией при 0.2 атм. на предварительно прокаленные при 450°C стекловолокнистые фильтры GF/F (0.7 мкм), а для изучения взвеси – на предварительно отмытые соляной кислотой и взвешенные ядерные фильтры диаметром 0.45 мкм.

Липиды (суммарная экстрагируемая фракция) выделяли метиленхлоридом на ультразвуковой бане “Сапфир” при температуре 30°C. Концентрацию липидов (до колоночной хроматографии на силикагеле) и АУВ (после колоночной хроматографии) определяли ИК-методом на спектрофотометре “IRAffinity-1” (фирма “Shumadzu”, Япония) по полосе 2930 см⁻¹. В качестве стандарта использовали смесь (по объему): 37.5% изооктана, 37.5% гексадекана и 25% бензола (ГСО 7248-96, разработчик АОЗТ “Экрос”). Чувствительность метода – 4 мкг/мл экстракта [15, 16]. Этот метод

¹ Исследования проводили в рамках государственного задания (тема 0128-2019-0011), при поддержке РФФИ (проект 18-05-80049).

Таблица 1. Содержание органических соединений и взвеси в поверхностных водах в различных районах Черного моря

Год/месяц	АУВ, мкг/л		Липиды, мкг/л		хл <i>a</i> , мкг/л		Взвесь, мг/л	
	интервал	среднее	интервал	среднее	интервал	среднее	интервал	среднее
Керченский пролив								
2019 г., апрель	69–186	102	91–266	141	0.13–2.89	0.76	0.51–3.21	1.39
2019 г., сентябрь	55–138	93	95–213	159	0.13–1.55	0.46	0.32–3.48	0.99
Феодосийский залив								
2015 г., май	14–90	35	32–213	83	0.03–0.28	0.12	0.44–2.38	1.2
2016 г., май	16–179	64	54–300	131	0.21–0.45	0.32	0.38–1.57	0.90
2016 г., сентябрь	19–92	51	47–326	134	0.17–0.81	0.42	0.40–2.22	1.14
2017 г., май	11–29	18	59–125	87	0.13–0.26	0.20	0.28–1.10	0.66
Прибрежная акватория Крымского п-ова								
2018 г., декабрь	16–51	32	53–113	78	Не определяли	Не определяли	0.16–0.62	0.30
Большой Сочи								
2013 г., май	19–238	58	58–743	185	0.14–0.37	0.27	1.38–31.57	8.07
2014 г., май	4–675	49	9–876	120	0.25–2.46	1.05	1.16–8.69	3.16
2015 г., июнь	14–33	24	28–119	63	0.06–0.54	0.19	2.1–73.5	23.6
Район Туапсе								
2018 г., май–июнь	16–275	43	29–1136	142	Не определяли	Не определяли	0.47–16.2	1.48
Центральная часть Черного моря								
2015 г.	9–21	14	24–47	37	0.01–0.22	0.14	0.24–0.38	0.28

используется в качестве арбитражного при анализе нефтяных УВ [5, 6].

ДО отбирали дночерпателем, замораживали при -18°C . Для анализа в стационарной лаборатории пробы размораживали, сушили при температуре 50°C , определяя влажность ДО. Из высушенных проб после растирания отсеивали фракцию 0.25 мм и экстрагировали липиды так же, как из взвеси, и также определяли АУВ ИК-методом.

Для анализа алканов из фракции АУВ, выделенной методом колоночной хроматографии гексаном, использовали отечественный хроматограф “Кристалл-Люкс 4000-М”, оснащенный пламенно-ионизационным детектором (ПИД), с капиллярной колонкой 30 м \times 0.22 мм фирмы “Supelco” с фазой – 5% фенила и 95% метилполисилоксана при программировании температуры от 60 до 300°C , со скоростью $8^{\circ}/\text{мин}$, газ-носитель – гелий (скорость прохождения газа 1.5 мл/мин). Для калибровки прибора и определения времени выхода идентифицируемых алканов использовали смесь калибровочных стандартов $n\text{-C}_{10}\text{-C}_{40}$ фирмы “Supelco”, а в качестве внутреннего стандарта – сквалан фирмы “Sigma Aldrich”. Расчет

проводили с помощью программного обеспечения Netchrom V2.1.

$S_{\text{орг}}$ в пробах взвесей и ДО определяли методом сухого сжигания на отечественном анализаторе “АН-7560”, помещая фильтр (или его часть) или навеску осадка в специальный фарфоровый тигель. Чувствительность метода – 6 мкг углерода в пробе, точность – 3–6 относительных процентов. Для пересчета концентраций УВ в $S_{\text{орг}}$ осадка использовали коэффициент 0.86.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По полученным в апреле 2019 г. данным установлены более высокие концентрации АУВ в поверхностных водах непосредственно в Керченском проливе по сравнению с Феодосийским заливом (рис. 1а). При среднем содержании 102 мкг/л (табл. 1) в Феодосийском заливе концентрации АУВ менялись в интервале 70–110 мкг/л, а в Керченском проливе – 110–160 мкг/л.

Повышенная доля (в среднем 72%) АУВ в составе липидов может косвенно указывать на влияние нефтяных АУВ. Относительное увеличение

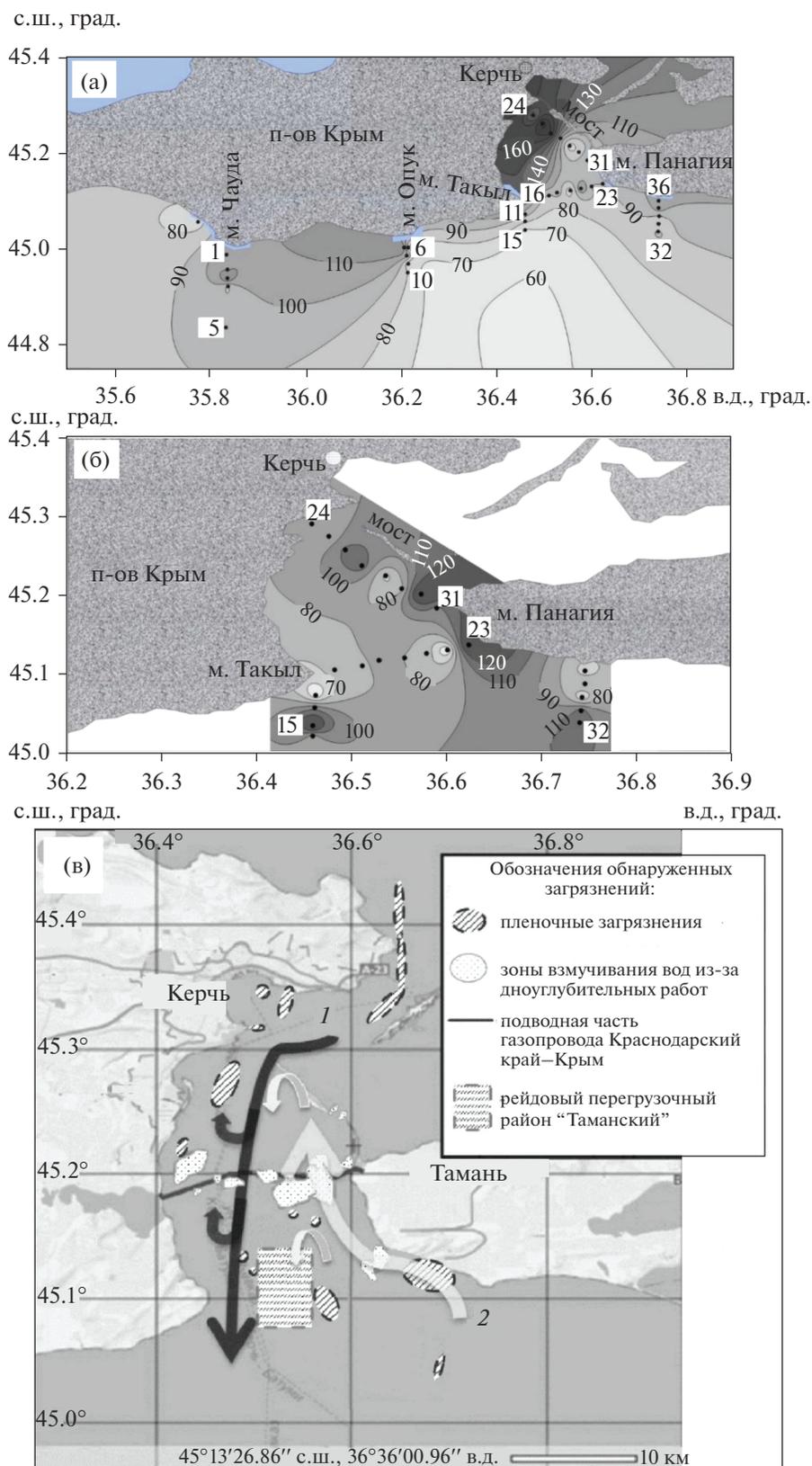


Рис. 1. Распределение АУВ во взвеси поверхностных вод в апреле (а), в сентябре (б) 2019 г. и схема течений (в) в акватории Керченского пролива по данным [3].

их концентраций в составе липидов происходит при поступлении нефтепродуктов [15], и в загрязненных районах в центральной части моря доля АУВ $\leq 38\%$ [16].

В сентябре 2019 г. исследования охватывали акваторию Керченского предпролива: были сделаны разрезы от мысов Такыл и Панагия к берегу и в самом проливе (рис. 1б). Несмотря на некоторое снижение концентраций АУВ (табл. 1), их величины оставались довольно высокими. Даже при наиболее низком содержании на станциях 12 (56 мкг/л) и 22 (55 мкг/л) они превышали ПДК для нефтяных УВ (50 мкг/л).

Изучение динамики движения водных масс в самом Керченском проливе показало “классический” тип водообмена между двумя бассейнами с разной плотностью вод. Здесь наблюдается разнонаправленный двухслойный поток, когда более легкая вода образует течение на поверхности, в то время как более тяжелая движется в противоположном направлении в придонном слое. В Керченском проливе такие ситуации тоже наблюдаются (рис. 1в). Проведенное авторами численное моделирование установило, что ~47% времени в году течение через пролив движется из Азовского в Черное море, а из Черного в Азовское море ~41% времени, в 12% случаев течения в западной и восточной частях пролива — противоположного направления.

Концентрации алканов в большинстве проб из района Керченского пролива оказались довольно малыми, колебались в интервале 0.19–1.05 мкг/л, что составляет всего 0.4–0.7% АУВ.

Конфигурация хроматограмм алканов и распределение молекулярных маркеров (табл. 2) указывали на различный их состав во взвеси поверхностных вод. Их состав не соответствовал нефтяному (рис. 2), для них характерно плавное распределение гомологов. Отношение нечетных алканов к четным (СР1) незначительно >1 , что типично для алканов взвеси [15, 23].

В некоторых пробах взвеси распределение алканов было бимодальным (рис. 2а) с максимумами в низко- и высокомолекулярных областях, что характерно для вод Азовского и Черного морей [18]. В низкомолекулярной области доминировали либо четные алканы $n-C_{16}$, $-C_{18}$, $-C_{22}$, повышенные концентрации которых возникают при микробной трансформации УВ [18, 20, 22], либо $n-C_{17}$, указывающий на включение алканов фито- и зоопланктона [20]. В высокомолекулярной области преобладала серия нечетных алканов $n-C_{25}-C_{33}$ с максимумом при $n-C_{31}$. Нечетные алканы, как более устойчивые, чем четные, избирательно сохраняются в седиментационных процессах и характеризуют аллохтонные АУВ [15, 21, 24, 25]. Поэтому отношение низкомолекулярных алканов к высокомолекулярным: $(\Sigma(C_{12-24})/\Sigma(C_{25-37}))$

менялось в широком диапазоне — 0.24–1.78 (табл. 2). Кроме того, наличие нафтено-ароматического “горба”, неразрешенного в газовой хроматографии соединений (отношение “горб”/алканы менялось незначительно — от 0.2 до 0.3), на всех хроматограммах, также может свидетельствовать о высокой степени трансформации АУВ.

Отношение пристан/фитан Pг/Pf во взвеси менялось в основном в интервале 0.14–0.85. Pг образуется преимущественно в природных процессах из фитола водорослей, а в нефтях — выше доля Pf [20]. Поэтому доминирование Pf над Pг среди изо-соединений может указывать на влияние нефтяных АУВ. Увеличение микробиальной активности в летний период приводит к уменьшению автохтонных низкомолекулярных АУВ. Поэтому в сентябре во взвеси поверхностных вод преобладали в основном высокомолекулярные алканы (рис. 2б).

Поверхностный слой ДО Керченского пролива характеризуется литологическим разнообразием [17, 19]. В прибрежной довольно узкой мелководной полосе пролива дно занято сложным комплексом песчаных, ракушечных и галечных отложений. Ракушечные поля приурочены в основном к прибрежной полосе. Непосредственно прилегающие к берегам Керченского полуострова участки дна сложены песками, которые распространяются до глубин 3–5 м [17]. В южной части Керченского пролива ДО в основном крупнозернистые. Поэтому концентрации $C_{орг}$ и АУВ в ДО были малыми и составили в среднем 0.49% и 21 мкг/г (апрель) и 0.63% и 38 мкг/г (сентябрь) (табл. 3).

Гранулометрический тип ДО оказывает основное влияние на концентрации ОС, так как наблюдалась связь распределения $C_{орг}$ и их влажности ($r = 0.86$). Несмотря на различные источники АУВ, также наблюдались связи между распределениями $C_{орг}$ и АУВ, и значения r в осадках, отобранных в разные сезоны, составили соответственно 0.79 и 0.85. Обусловлено это быстрой трансформацией АУВ. Необходимо отметить, что подобные зависимости в распределении УВ и $C_{орг}$ наблюдались в ДО даже 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 количество взвесей и сорбированных ими различных загрязняющих веществ. Последнее может свидетельствовать не только о быстрой утилизации нефтяных УВ, но также об одинаковых путях поступления природных и антропогенных соединений в ДО.

Наиболее высокие концентрации АУВ наблюдались в ДО, как и в воде, непосредственно в Керченском проливе (рис. 3). Здесь в сентябре увеличивалась доля АУВ (1.2–2.4%) в составе $C_{орг}$. Напротив, в апрельской съемке только в ДО на

Таблица 2. Молекулярные маркеры в составе алканов взвеси и ДО

Станция	АУВ*, мкг/л	Алканы	Пристан Фитан	СРІ ($\Sigma_{нч}/\Sigma_{ч}$)	$\frac{\Sigma(C_{12-24})}{\Sigma(C_{25-37})}$	Доминирующие пики
Взвесь, апрель						
1	132	0.60	0.14	1.69	0.39	Нечетные C ₂₅ –C ₃₃
5	134	0.90	0.28	1.30	0.67	C ₁₈ , C ₂₄ , C ₂₇ , C ₂₉
6	143	0.63	0.33	1.37	0.52	C ₂₃ , C ₃₁ , C ₃₃
10	115	0.45	0.19	0.81	1.10	C ₁₇ , C ₂₂ , C ₂₄ , C ₃₀
11	90	0.44	0.45	1.37	0.68	C ₁₈ , Нечетные C ₂₅ –C ₃₃
14	259	0.50	0.26	1.32	0.53	C ₁₈ , C ₂₆ , C ₂₉ , C ₃₁
15	220	1.05	0.37	1.17	0.80	C ₁₈ , C ₂₅ , C ₂₉
16	164	0.57	0.19	1.28	0.48	C ₁₈ , C ₂₇ , C ₂₉
19	126	0.91	0.34	2.22	0.24	C ₂₅ , C ₂₉ , C ₃₁
23	151	0.96	0.20	1.34	0.30	C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₃
24	132	0.48	0.38	1.63	0.45	C ₁₇ , C ₂₅ , C ₂₉ , C ₃₁
27	113	0.39	0.31	1.32	1.31	C ₁₆ , C ₁₇ , C ₂₉ , C ₃₁
31	111	0.43	0.29	1.54	0.91	C ₁₇ , C ₂₉ , C ₃₁
32	120	0.33	0.24	1.31	0.57	C ₁₆ , C ₂₇ –C ₃₁
35	190	0.19	0.18	1.36	0.96	C ₁₇ , C ₂₇ , C ₂₉
Взвесь, сентябрь						
14	136	0.36	0.34	1.31	1.70	C ₁₉ , C ₂₃ , C ₂₅ , C ₂₇
23	142	1.07	0.32	1.09	1.78	C ₁₉ , C ₂₇
29	81	0.74	0.65	3.47	0.30	Нечетные C ₂₅ –C ₃₁
33	111	0.84	0.85	1.72	0.67	Нечетные C ₂₅ –C ₂₉
Осадки, апрель						
1	18	0.23	2.67	2.02	0.50	C ₂₃ , Нечетные C ₂₅ –C ₃₁
17 (0–0.5)**	29	1.62	0.64	2.46	0.80	C ₁₇ , C ₂₅ , C ₂₇
17 (0.5–3)	20	1.25	0.75	2.62	0.70	C ₂₁ , C ₂₃ , C ₂₉ , C ₃₁
23	15	6.91	0.30	1.72	1.29	C ₁₇ , C ₁₉ , C ₂₅ , C ₂₇
27	2919.2	0.14	0.28	2.89	1.17	C ₁₉ , C ₂₁ , C ₂₃ , C ₃₁
33	5	0.66	0.51	2.63	0.52	C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁
19 (0–0.5)	20	0.52	0.53	3.33	0.52	C ₁₇ , C ₂₅ , C ₂₉ , C ₃₁
19 (0.5–3)	19	0.47	0.46	3.24	0.39	C ₁₇ , C ₂₅ , C ₂₉ , C ₃₁
7	40	1.23	0.85	3.06	0.33	C ₂₃ , C ₂₅ , C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁
22	42	1.13	0.26	2.43	1.11	C ₁₇ , C ₂₁ , C ₃₁
24в	50	1.75	0.93	3.09	0.45	C ₁₇ , C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁
24н	36	2.64	0.41	3.76	0.53	C ₁₇ , C ₂₁ , C ₂₉ , C ₃₁
Осадки, сентябрь						
3 (0–0.5)	40	0.66	0.70	2.22	0.99	C ₁₇ , C ₂₅ , C ₃₁
3 (0.5–3)	26	0.45	0.69	3.23	0.56	C ₁₇ , C ₂₅ , C ₂₇ , C ₃₁ , C ₃₃
17 (0–0.5)	63.19	4.27	0.99	4.98	1.00	C ₁₇ , C ₂₉ , C ₃₁
17 (0.5–3)	43.35	1.61	0.92	4.58	0.94	C ₁₇ , C ₂₇ , C ₃₁
19 (0–0.5)	35.45	2.29	1.01	4.21	0.74	C ₁₇ , C ₂₅ , C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁
19 (0.5–3)	30.08	0.95	0.64	3.02	0.41	C ₁₇ , C ₂₉ , C ₃₁ , C ₃₃
36	25.90	0.82	0.90	3.12	0.31	C ₁₇ , C ₂₉ , C ₃₁
20	45.10	2.47	0.41	4.55	0.28	C ₁₇ , C ₃₁ , C ₃₃
1	18.45	2.33	0.60	1.62	0.72	C ₁₇ , C ₂₅ , C ₂₉ , C ₃₁
2	15.81	0.34	0.31	3.68	1.26	C ₁₇ , C ₂₇ , C ₃₁

* Концентрация во взвеси – мкг/л, в осадках – мкг/г.

** 0–0.5 см – поверхностный окисленный, 0.5–3 см – подповерхностный восстановленный слой ДО; на станциях, где не указан интервал, поверхностный слой осадков был однородным – 0–3 см.

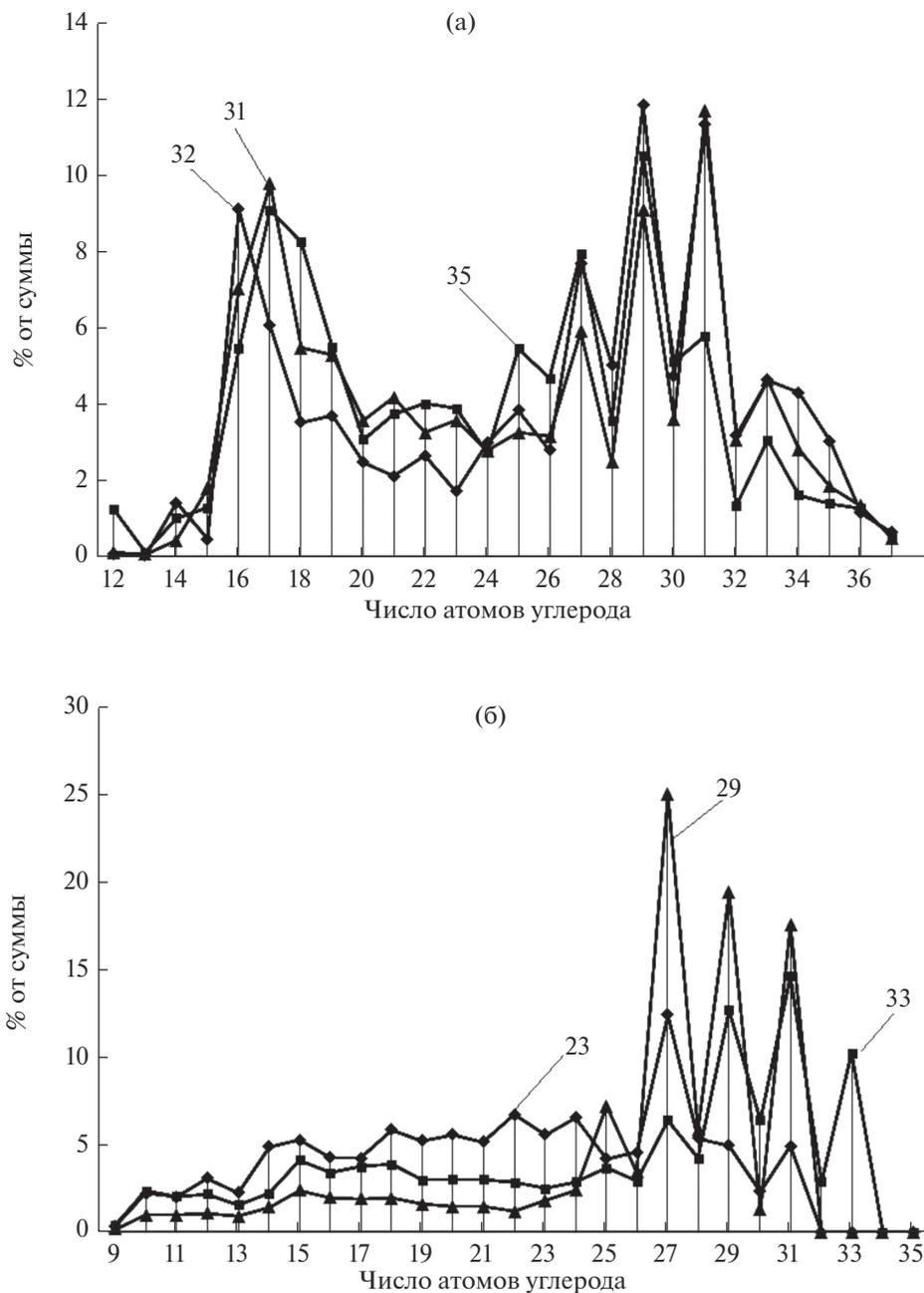


Рис. 2. Состав алканов во взвеси поверхностных вод на станциях 31, 32, 35 в апреле (а) и на станциях 23, 29, 33 в сентябре (б) 2019 г. Местоположение станций приведено на рис. 1.

прибрежных станциях возле мысов Опук и Чауда концентрации АУВ в составе $C_{орг}$ достигали 2.9–4.2%. В ДО остальных станций содержание АУВ $\leq 0.78\%$.

Концентрации (в среднем 1.54–1.62 мкг/г) алканов в ДО были выше, чем во взвеси поверхностных вод. В их составе в большинстве проб доминировали высокомолекулярные гомологи (рис. 4а, 4б), так как в основном $(\Sigma(C_{12-24})/\Sigma(C_{25-37})) < 1$. Транс-

формация алканов в толще воды приводит к тому, что значения СРІ в ДО выше, чем во взвеси, и в среднем изменялись от 2.8 (апрель) до 3.5 (сентябрь). По этой же причине средние величины отношения Pг/Pф были больше, чем в поверхностных водах, и составили 0.53 (апрель) и 1.57 (сентябрь).

При переходе от верхнего окисленного слоя (0–0.5 см) к восстановленному (0.5–3 см) со-

Таблица 3. Содержание органических соединений в ДО

Год, месяц	n	АУВ, мкг/г		C _{орг} , %		АУВ, % C _{орг}	
		интервал	среднее	интервал	среднее	интервал	среднее
Керченский пролив							
2019, апрель	17	1–50	21	0.02–1.34	0.49	0.35–4.25	0.90
2019, сентябрь	11	16–63	38	0.12–1.43	0.63	0.33–2.44	0.80
Феодосийский залив							
2015, май	9	17–80	33	0.39–1.16	0.88	0.17–0.73	0.35
2016, май	16	3–95	35	0.18–1.30	0.92	0.11–0.63	0.31
2017, май	18	9–31	26	0.42–1.22	0.73	0.14–0.50	0.30
Район Туапсе							
2018, июнь	13	5–316	67	0.038–0.372	0.169	0.29–14.20	2.88
Прибрежная акватория Крымского п-ва							
2017, декабрь	5	36–64	47	1.10–4.40	3.10	0.09–0.28	0.17
2018, декабрь	10	27–147	56	0.23–2.06	0.23	0.17–1.07	0.45

держание АУВ, как и C_{орг}, уменьшалось, что соответствует обычному распределению этих соединений в толще ДО [15].

Трансформация АУВ приводит к росту содержания высокомолекулярных нечетных алканов и к уменьшению количества легких гомологов, особенно n-C₁₇ (рис. 4в, 4г).

Таким образом, согласно полученным концентрациям, акваторию Керченского пролива можно отнести к “горячим точкам” в прибрежных водах РФ, так как содержание АУВ оказалось здесь более высоким по сравнению с другими районами Черного моря (табл. 1). В 2016 г. пленки нефтепродуктов были зафиксированы с помощью французских спутников SPOT-6 и SPOT-7 в районе фарватера и главного судоходного канала (рис. 1в) [3]. Кроме того, при анализе результатов спутникового мониторинга у побережья п-ова Крым (восточная часть Черного моря в 13 км от м. Карангат и в 16.5 км от м. Опук) на поверхности были обнаружены пятна-слики, проинтерпретированные как естественные нефтепроявления подводных грязевых вулканов [19]. Однако количественно оценить этот источник поступления АУВ довольно сложно, так как величина потоков непрерывно меняется. В зависимо-

сти от условий в геологических структурах под морским дном сипы могут активизироваться, на время прекращать свою активность либо вовсе исчезать, а затем появляться вновь [19]. Предполагается существование нескольких типов систем, в которых может происходить высачивание АУВ из толщи осадков. Обычно высачивается нефть с низкой температурой застывания, и в ее составе обнаружены биогенные АУВ. Представляется возможным существование природной дистилляции (фракционирования) АУВ, 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.

Мониторинг состояния морских вод Керченского пролива на разрезах между портами Крым и Кавказ в 2014–2015 гг. фиксировал ежемесячное превышение ПДК (до 28 ПДК) в 47–49% общего количества определений [5]. В 2018 г. превышение ПДК по концентрациям АУВ также наблюдали ежемесячно [6]. Причем доля повторяемости концентраций АУВ, равных и превышающих ПДК, в общем количестве определений возросла с 38 (2017 г.) до 74% (2018 г.) [6]. Максимальное за-

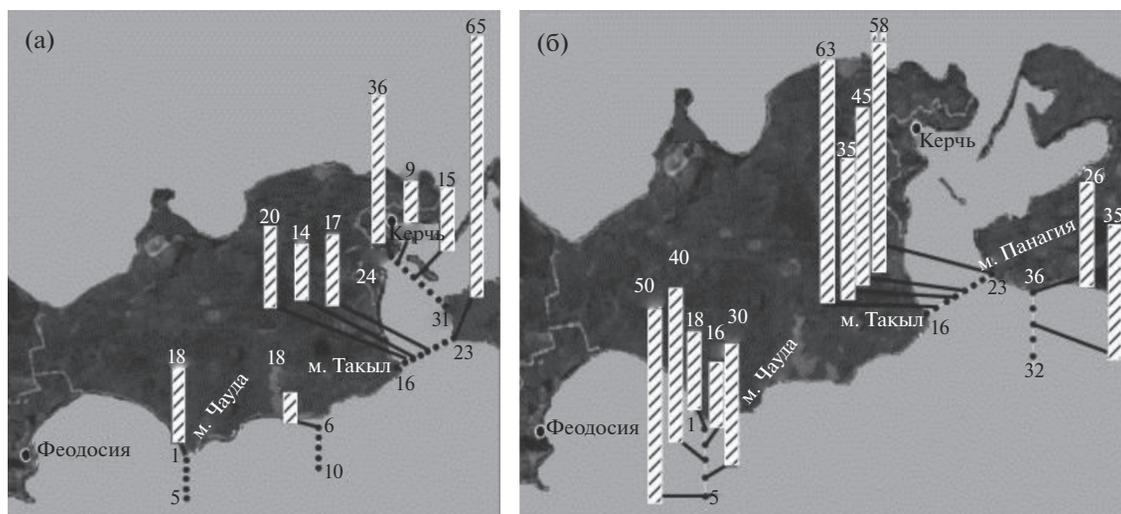


Рис. 3. Распределение в поверхностном слое ДО концентраций АУВ (столбцы и цифры над столбцами), мкг/г, в апреле (а) и в сентябре (б) 2019 г. Под столбцами – номера станций.

грязнение, превышавшее ПДК в 15–16 раз, фиксировалось в июне и августе. Среднемесячное содержание АУВ менялось от 60 до 300 мкг/л (6 ПДК), а среднее за период наблюдений достигло 160 мкг/л (>3 ПДК). Если в 2017 г. индекс загрязненности вод (ИЗВ) был равным 0.46 и воды пролива были относительно чистыми, относились ко II классу – “чистым водам”, то в 2018 г. значение ИЗВ выросло до 1.16, что соответствовало III классу – “умеренно загрязненным водам”. Качество вод Керченского пролива в 2018 г. существенно ухудшилось в основном за счет многократного увеличения содержания в воде нефтяных АУВ [6].

Согласно данным авторов статьи, наиболее высокая величина АУВ установлена в районе Феодосии в мае 2016 г. – 64 мкг/л, а минимальная – в мае 2017 г. – 18 мкг/л (табл. 1). Даже в поверхностных водах в районе п. Туапсе в мае 2018 г. содержание АУВ изменилось с 16 до 49 мкг/л (в среднем 29 мкг/л), и только в самой р. Туапсе при концентрации взвеси 16.2 мг/л концентрация АУВ достигала 275 мкг/л.

В 2019 г. во взвеси поверхностных вод содержание АУВ оставалось достаточно высоким. При этом количество минеральной взвеси к сентябрю 2019 г. уменьшилось на 30%, а концентрации хл a – на 40%, в то же время содержание $S_{\text{орг}}$ во взвеси оставалось практически неизменным [16]. Такое поведение $S_{\text{орг}}$, АУВ и взвеси возможно только при постоянном поступлении ОС, скорее всего, с нефтяным загрязнением. В этом районе не произошло уменьшения загрязняющих веществ, как наблюдалось в акватории Большого Сочи после окончания строительства олимпийских объектов

[16]. В линзах загрязненной воды из Керченского пролива обычно повышено содержание растворенного органического вещества, нефтепродуктов и взвеси [10]. Все это способствовало увеличению взвеси и концентраций АУВ во взвеси в данной акватории.

При небольших глубинах сорбция загрязнений приводит к тому, что песчаные ДО содержат АУВ в высоких концентрациях как в пересчете на сухую массу, так и в составе $S_{\text{орг}}$. Их величины выше фоновых значений (табл. 3), которые в песках составляют 10, а в илах 50 мкг/г [5, 24]. Считается, что в акватории у Керченского полуострова в судоходной части пролива даже содержание $S_{\text{орг}}$ в ДО превышает в 1.5–2 раза значения, полученные в 1970-х гг. [17]. Это объясняется изменением условий осадконакопления под влиянием антропогенных факторов. Увеличение содержания $S_{\text{орг}}$ в ДО приводит к появлению зон гипоксии и аноксии, образованию сероводорода в иловых ДО в придонных слоях вод и повышению риска заморных явлений [17].

Необходимо отметить, что и в другой “горячей точке” прибрежных вод РФ в Черном море – в акватории п. Туапсе в районе порта содержание АУВ в ДО достигало 356 мкг/г, а в составе $S_{\text{орг}}$ – 14.2% (табл. 3), т.е. даже выше, чем в Керченском проливе.

Особенности циркуляции вод и неоднородность полей скорости в поперечном сечении Керченского пролива приводят к аккумуляции нефтяных загрязняющих веществ в западной части у м. Такыл [4]. Этому способствуют также проводившиеся дноуглубительные работы, дам-

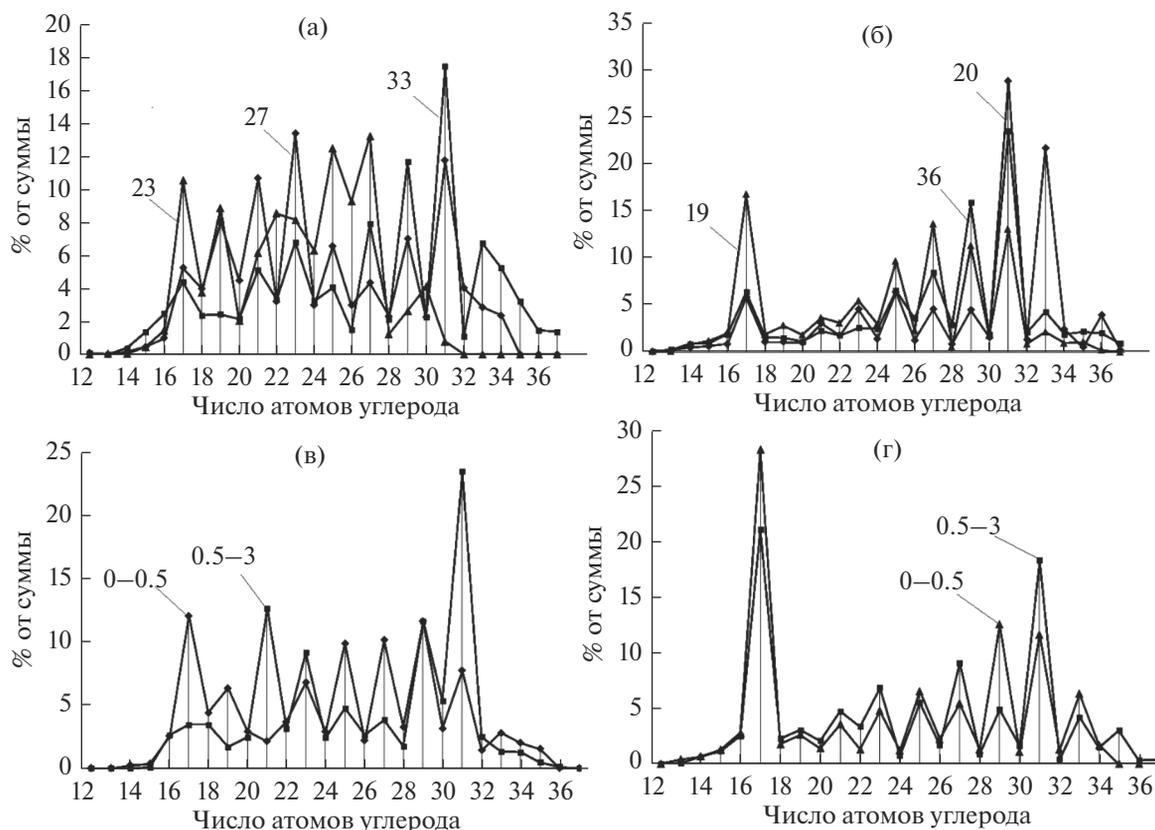


Рис. 4. Состав алканов ДО на станциях 23, 27 и 33 в апреле (а) и на станциях 19, 20 и 36 в сентябре (б) и изменения в их составе при переходе от окисленного слоя (0–0.5 см) к восстановленному (0.5–3.0 см) на ст. 17 в апреле (в) и в сентябре (г) 2019 г.

пинг грунтов и интенсивное судоходство (рис. 1в). В восточной части пролива, примыкающей к Таманскому полуострову, эти особенности в значительной мере определяются естественной спецификой океанологического режима акватории и процессами седиментации [17]. Направление течения определяется ветровым воздействием в данный и предшествующий промежутки времени и наклоном поверхности воды в проливе, т.е. разностью уровней водной поверхности двух морей. Загрязнения из района Керченского пролива могут вовлекаться в Основное Черноморское течение и переноситься по всему круговороту в течение 5–7 мес.

В морских водах происходит быстрая утилизация ОС [1, 8], особенно нефтяных АУВ [15]. Потери компонентов нефти за счет испарения пленки зависят от их состава и для легких нефтепродуктов оцениваются в 75, средних – 50 и тяжелых – 5–10% первоначальному составу [13]. Одновременно с испарением и изменением компонентного состава происходит химическая и биологическая трансформация нефтяных АУВ.

Только в Севастопольской бухте через бактериальное сообщество морской воды трансформируется 4.4, а в ДО – 0.02 т нефти в год [14]. Потенциально зоопланктонное сообщество бухты может накапливать и переносить 15 т нефти в сутки. Эти процессы приводят к тому, что состав алканов даже в поверхностных водах не соответствует нефтяному. Среди низкомолекулярных алканов доминировали автохтонные гомологи. Интенсивность бактериальной трансформации увеличивается с ростом температуры воды, поэтому во время сентябрьской съемки в поверхностных водах наблюдался рост четных низкомолекулярных гомологов (табл. 2). Утилизация автохтонных алканов в процессе седиментации приводит к росту в ДО терригенных нечетных соединений C_{25} – C_{31} , что типично для ДО не только Черного моря [18], но и других акваторий Мирового океана и даже арктических морей [15]. Маркеры указывали на смешанный состав АУВ, среди которых доминировали как алканы фитопланктона, так и терригенные гомологи (рис. 4).

ВЫВОДЫ

Акваторию, примыкающую к Керченскому проливу, можно отнести к “горячим точкам” в водах РФ, так как она характеризуется высокими концентрациями АУВ во взвеси поверхностных вод (110–160 мкг/л) и в песчанистых ДО (16–63 мкг/г).

Постоянное поступление загрязняющих веществ приводит к тому, что в этом районе не происходит уменьшения концентраций АУВ в водах и ДО, как наблюдалось в акватории Большого Сочи после окончания строительства олимпийских объектов [16].

Аккумуляция АУВ происходит не только в ДО разреза, пересекающего Керченский пролив, но и у мысов Чауда и Такыл, что обусловлено особенностями течений в этом районе.

Нефтяные АУВ деградируют настолько быстро, что состав алканов даже в поверхностных водах не соответствует нефтяному. Поэтому во взвеси поверхностных вод в низкомолекулярной области доминировали либо четные микробильные алканы, либо алканы фитопланктона. Влияние нефтяных алканов проявлялось в наличии нафтено-ароматических соединений и в доминировании фитана над пристаном. В процессе седиментации количество автохтонных алканов уменьшалось, поэтому в ДО преобладали высокомолекулярные нечетные гомологи, роль которых возрастала при переходе от окисленного слоя к восстановленному.

Авторы признательны сотрудникам ИО РАН: А.Б. Грабовскому, Б.В. Коновалову и П.В. Хлебопашеву за помощь в отборе проб, Г.И. Сычковой – за помощь в проведении анализов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Агатова А.И.* Биохимические подходы к оценке продуктивности вод Мирового океана // Тр. ВНИРО. 2014. 152. С. 15–40.
2. *Еремеев В.Н., Иванов В.А., Ильин Ю.П.* Океанологические условия и экологические проблемы Керченского пролива // Морской экол. журн. 2003. Т. 2. № 3. С. 27–39.
3. *Иванов А.Ю., Кучейко А.А., Филимонова Н.А., Кучейко А.Ю., Евтушенко Н.В., Терлеева Н.В., Ускова А.А.* Пространственно-временное распределение пленочных загрязнений в Черном и Каспийском морях по данным космической радиолокации: сравнительный анализ // Иссл. Земли из космоса. 2017. № 2. С. 13–25.
4. *Ижицкий А.С., Завьялов П.О.* Гидрофизическое состояние вод Феодосийского залива в мае 2015 г. // Океанология. 2017. Т. 57. № 4. С. 538–545.
5. Качество морских вод по гидрохимическим показателям. Ежегодник 2015 / Под ред. *А.Н. Коршенко*. М.: Наука, 2016. 184 с.
6. Качество морских вод по гидрохимическим показателям. Ежегодник 2018 / Под ред. *А.Н. Коршенко*. М.: Наука, 2019. 190 с.
7. Керченская авария: последствия для водных экосистем. Ростов-на-Дону: АЗНИИРХ, 2008. 232 с.
8. *Кушнир В.М., Поважный В.В., Бердников С.В.* Минеральная и органическая компоненты взвеси по данным космических съемок и непосредственных измерений в Азовском море и Керченском проливе // Морской гидрофиз. журн. 2014. № 2. С. 22–31.
9. *Ларин А.А., Павленко Л.Ф., Скрыпник Г.В., Корпакова И.Г.* Загрязнение прибрежной акватории российского Причерноморья нефтяными компонентами // Морский экологический журн. 2011. Отд. вып. 2. С. 49–55.
10. *Ломакин П.Д., Спиридонова Е.О.* Природные и антропогенные изменения в полях важнейших абиотических элементов экологического комплекса Керченского пролива в течение двух последних десятилетий. Севастополь: ЭКОСИ–Гидрофизика, 2010. 118 с.
11. *Ломакин П.Д., Чепыженко А.И., Чепыженко А.А.* Поле концентрации растворенного органического вещества в Азовском море и Керченском проливе на базе оптических наблюдений // Морской гидрофиз. журн. 2016. № 5. С. 76–88.
12. *Матишов Г.Г., Инжебейкин Ю.И., Савицкий Р.М.* Воздействие на среду и биоту аварийного разлива нефтепродуктов в Керченском проливе в ноябре 2007 г. // Вод. ресурсы. 2013. Т. 40. № 3. С. 259–273.
13. *Миронов О.Г.* Взаимодействие морских организмов с нефтяными углеводородами. Л.: Гидрометеозидат, 1985. 176 с.
14. *Миронов О.Г., Миронов О.А., Муравьева И.П.* Нефтяные углеводороды в микроперифитоне при низких уровнях нефтяного загрязнения морской воды // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2015. № 12. С. 13–16.
15. *Немировская И.А.* Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М.: Науч. мир, 2013. 432 с.
16. *Немировская И.А., Завьялов П.О., Коновалов Б.В., Храмова А.В.* Содержание и состав углеводородов в воде и осадках в районе Керченского пролива // Докл. РАН. Науки о Земле. 2020. Т. 492. № 1. С. 118–123.
17. *Овсяный Е.И., Коновалов С.К., Митропольский А.Ю., Контельянец Е.А.* Органический углерод и карбонатность современных донных отложений Керченского пролива // Геохимия. 2015. № 12. С. 1120–1131.
18. *Темердашев З.А., Павленко Л.Ф., Корпакова И.Г., Ермакова Я.С., Экилик В.С.* Генезис углеводородов в воде и донных отложениях Азовского и Черного морей // Экол. химия. 2017. Т. 26. № 2. С. 101–108.
19. *Шнюков Е.Ф., Пасынков А.А., Любичский А.А., Иноземцев Ю.И., Рыбак Е.Н., Кузнецов А.С.* Грязевые вулканы на Прикерченском участке шельфа и материкового склона Черного моря // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2010. № 3. С. 28–36.
20. *Corner E.D.* Pollution studies with marine plankton. Pt 1 // Adv. Mar. Biol. 1978. V. 15. P. 289–380.

21. *Nishumura M., Baker E.W.* Possible origin of n-alkanes with remarkable even-to-odd predominance in recent marine sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1986. V. 50. № 2. P. 299–305.
22. *Readman J.W., Fillmann G., Tolosa I. et al.* Petroleum and PAH contamination of the Black Sea // *Mar. Pollut. Bull.* 2002. 44. Iss. 1. P. 48–62.
23. *Saliot A., Goutx M., Fefrier A. et al.* Organic sedimentation in the water column in the Arabian Sea; relationship between the lipid composition of small and large-size, surface and deep particle // *Mar. Chem.* 1982. V. 11. № 3. P. 257–278.
24. *Tolosa I., De Mora S., Sheikholeslami M.R. et al.* Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments // *Mar. Pollut. Bull.* 2004. V. 48. № 1–2. P. 44–60.
25. *Wakeham S.G.* Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea // *Mar. Chem.* 1996. V. 53. № 2. P. 187–205.