

ПРОИСХОЖДЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ ВО ВЗВЕСИ И ДОННЫХ ОСАДКАХ В РАЙОНЕ КРЫМСКОГО ПОЛУОСТРОВА

И. А. Немировская*, В. Д. Онегина,
академик РАН А. П. Лисицын, Б. В. Коновалов

Поступило 31.05.2018 г.

Изучение углеводородов (УВ) показало, что в поверхностных водах Феодосийского зал. их содержание изменялось в большом диапазоне (11–179 мкг/л) и превышало в отдельных пробах величину ПДК для нефтяных УВ. Максимальные концентрации были отмечены в 2016 г. Состав алканов имел смешанное автохтонно-аллохтонное происхождение. Только в отдельных случаях были определены выветренные нефтяные УВ. В донных осадках концентрации УВ зависели от их гранулометрического типа, а в их составе доминировали терригенные алканы. Загрязнение нефтяными и пирогенными УВ установлено в составе полициклических ароматических углеводородов. В открытой части Чёрного моря к югу от Крымского п-ва содержание УВ в поверхностных водах и донных осадков было на уровне фоновых концентраций, а в их составе доминировали гомологи терригенного происхождения.

Ключевые слова: алифатические углеводороды, полициклические ароматические углеводороды, взвесь, донные осадки, Феодосийский залив.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524845600-604>

Чёрное море в настоящее время превратилось в район основного российского нефтяного экспорта, так как через порты Новороссийск, Туапсе, Кавказ перевозят более 138 млн т нефти и нефтепродуктов (далее нефть) в год. Многолетний спутниковый мониторинг показал, что главные зоны экологического риска для Российского сектора Чёрного моря — акватории портов, Керченский прол. (где расположен комплекс по перекачке нефти), якорные стоянки судов, места с высокой рекреационной нагрузкой [1]. Поэтому Феодосийский зал., находящийся под влиянием стока вод Азовского моря [2], превратился в зону постоянного нефтяного загрязнения [3, 4].

С целью изучения уровней и происхождения углеводородов (алифатических УВ и полициклических ароматических ПАУ) проведено их исследование во взвеси поверхностных вод и донных осадках в Феодосийском зал. в сравнении с открытыми водами Чёрного моря (2015–2017 гг.).

Взвесь выделяли на стекловолокнистые фильтры GF/F, верхний слой донных осадков отбирали дночерпателем “Океан”. Концентрацию УВ определяли ИК-методом, содержание и состав алканов — методом газовой хроматографии,

содержание и состав ПАУ — методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, хлорофилл — спектрофотометрическим методом, $C_{орг}$ в донных осадках — методом сухого сжигания. Подробности методических процедур в [5, 6]. Полученный материал базируется на анализе 61 пробы взвеси поверхностного слоя и 53 проб донных осадков.

В поверхностных водах Феодосийского зал. в мае 2015 г. концентрации УВ изменялись от 14 до 90 мкг/л, в среднем 35 мкг/л (табл. 1). В мае 2016 г. содержание УВ увеличилось почти в двое (16–179 мкг/л, в среднем 64 мкг/л), превышая на многих станциях уровень ПДК (50 мкг/л, [7]) для нефтяных УВ в воде. Высокие значения были отмечены у м. Чауда, в центральной части Феодосийского залива, в районе нефтебазы, рейдовых причалов в г. Феодосия и в открытой части залива у м. Киик-Атлама (рис. 1а). В сентябре 2016 г. пространственное распределение УВ осталось прежним, но концентрации незначительно снизились, что связано с деструкцией УВ при повышении температуры воды [8]. В мае 2017 г. содержание УВ уменьшилось до фоновых значений для открытых морских акваторий 20 мкг/л [5], что, согласно спутниковым данным, обусловлено менее интенсивным поступлением азовоморских вод в Феодосийский залив. Синхронно с уменьшением

Институт океанологии им. П.П. Шишова
Российской Академии наук, Москва

* E-mail: nemir44@mail.ru

Таблица 1. Содержание органических соединений во взвеси поверхностных вод Феодосийского залива

Исследуемая характеристика	Период исследования			
	2015 г., май	2016 г., май	2016 г., сентябрь	2017 г., май
Количество проб	12	20	11	18
УВ, мкг/л	$\frac{14-90^*}{35}$	$\frac{16-179}{64}$	$\frac{19-92}{51}$	$\frac{11-29}{18}$
Липиды, мкг/л	$\frac{32-213}{83}$	$\frac{54-300}{131}$	$\frac{47-326}{134}$	$\frac{59-125}{87}$
Взвесь, мг/л	$\frac{0,44-2,38}{1,20}$	$\frac{0,38-1,57}{0,90}$	$\frac{0,40-2,20}{1,14}$	$\frac{0,28-1,10}{0,66}$
Хлорофилл "а", мкг/л	$\frac{0,03-0,28}{0,12}$	$\frac{0,21-0,45}{0,32}$	$\frac{0,17-0,81}{0,42}$	$\frac{0,13-0,26}{0,20}$

Примечание. * В числителе — интервал, в знаменателе — среднее значение.

уровня УВ понизилось количество хлорофилла и взвеси (табл. 1).

Несмотря на высокие концентрации УВ, состав алканов поверхностных вод только на ст. 3 у м. Чауда (2016 г.) и на ст. 9 (2017 г.) характеризовался плавным распределением гомологов в низкомолекулярной области (рис. 1б), что соответствует выветренным нефтяным УВ. Также на это указывает индекс нечётности $CPI \approx 1$ ($CPI = \sum C_{\text{нечётные}} / \sum C_{\text{чётные}}$). Максимумы при $n-C_{18}$ и пониженные значения отношения низко- к высокомолекулярным гомологам $L/H = 0,3-0,5$ ($L/H = \sum(C_{10}-C_{24}) / \sum(C_{25}-C_{40})$) на ст. 1 и 2 при очень высоких концентрациях УВ (179 и 129 мкг/л соответственно) могут указывать на микробное разложение алканов, скорее всего, нефтяных. На этих станциях также отмечено повышенное относительное содержание УВ в составе

липидов (до 70%). В 2017 г. при фоновых концентрациях доля УВ в составе липидов в среднем составляла 27%. На всех станциях в высокомолекулярной области доминировали нечётные алканы $n-C_{27}-C_{31}$, что указывает на смешанное происхождение УВ (преимущественно терригенное [9, 10]).

Донные отложения в Феодосийском заливе в основном были представлены песчано-алевритовым илом. Высокие концентрации УВ отмечены в районе Феодосийского порта в осадках с повышенной долей илистой фракции (80 в 2015 г.; 56 мкг/г в 2016 г.) (табл. 2). В песчано-ракушечных отложениях с малой сорбционной способностью у м. Чауда концентрации УВ в 2015–2017 гг. изменялись в интервале 17–37 мкг/г, что превышает фоновый уровень для грубодисперсных осадков (10 мкг/г) [5, 11].

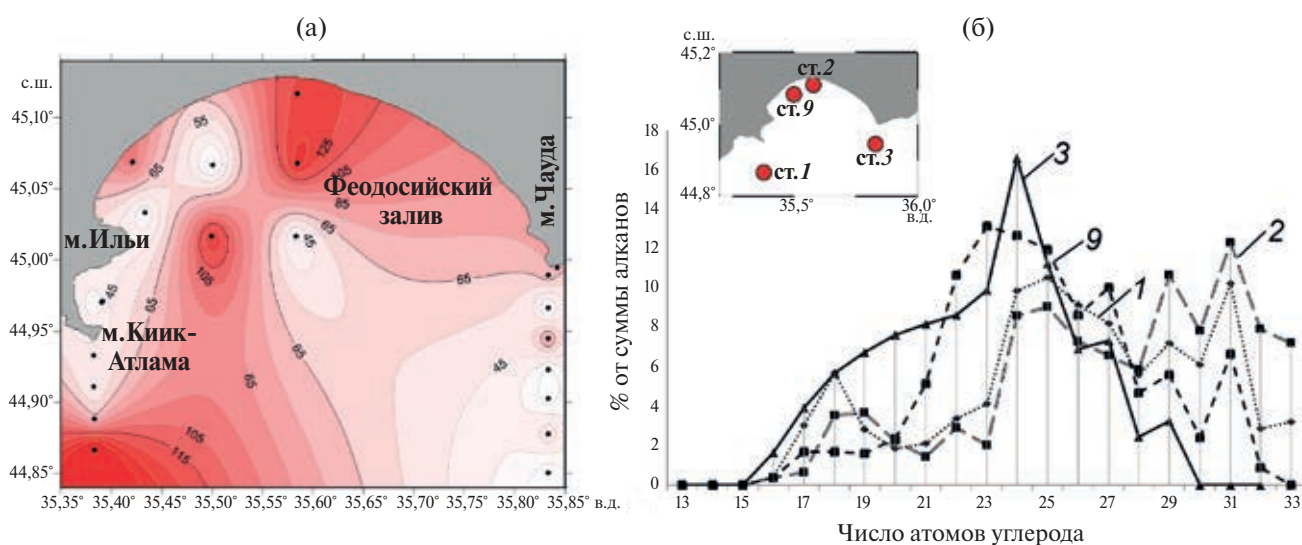


Рис. 1. Распределение концентраций УВ в поверхностных водах Феодосийского зал. в мае 2016 г. (а) и состав алканов поверхностных вод Феодосийского зал. в 2016, 2017 гг. на различных станциях (б). Вставка — расположение станций.

Таблица 2. Содержание органических соединений в донных осадках

Район исследования	Исследуемая характеристика	Период исследования		
		2015 г., май	2016 г., май	2017 г., май
Феодосийский зал.	Количество проб	9	16	18
	УВ, мкг/г	17–80* 33	3–95 35	9–51 26
	$C_{орг}$, %	0,39–1,76 0,88	0,18–1,30 0,92	0,42–1,22 0,73
	УВ от $C_{орг}$, %	0,17–0,73 0,35	0,11–0,63 0,31	0,14–0,50 0,30
Открытая часть Чёрного моря к югу от п-ва Крым	Количество проб	2015 г., ноябрь		2017 г., декабрь
	УВ, мкг/г	5 23–34 27		5 36–64 47
	$C_{орг}$, %	1,54–4,70 3,26		1,10–4,40 3,10
	УВ от $C_{орг}$, %	0,06–0,13 0,09		0,09–0,28 0,17

См. примечание к табл. 1.

Состав алканов донных отложений имел бимодальное распределение гомологов с максимумами в низкомолекулярной области $n\text{-C}_{17}$, $n\text{-C}_{21}$, имеющих автохтонное фитопланктонное и микробальное происхождение соответственно [9–11]. В высокомолекулярной области преобладали нечётные терригенные гомологи $n\text{-C}_{25}\text{--C}_{31}$ (рис. 2а). Доминирование аллохтонных УВ приводит к тому, что в составе алканов донных осадков по сравнению с поверхностной взвесью уменьшается отношение L/H (до 0,1) и увеличиваются значения CPI (до 3,8).

Содержание ПАУ в донных осадках Феодосийского зал. изменялось от 6 до 348 нг/г, при этом

более высокие концентрации установлены в районе порта и у м. Чауда. В составе ПАУ доминировали хризен, флуорантен, пирен. Два последних полиарена образуются в основном в процессах горения, что указывает на загрязнение осадков пирогенными ПАУ. Это подтверждает также преобладание пирена над периленом ($P/ПЛ = 4\text{--}6,6$). Исключение установлено на станции, расположенной в центральной части залива, где $P/ПЛ = 0,7$. Максимальная концентрация нафталина (28%) на станции у м. Чауда может указывать на загрязнение осадков в этом районе нефтяными УВ [5, 11].

В открытой части Чёрного моря к югу от Крымского п-ва в ноябре 2015 г. концентрации УВ

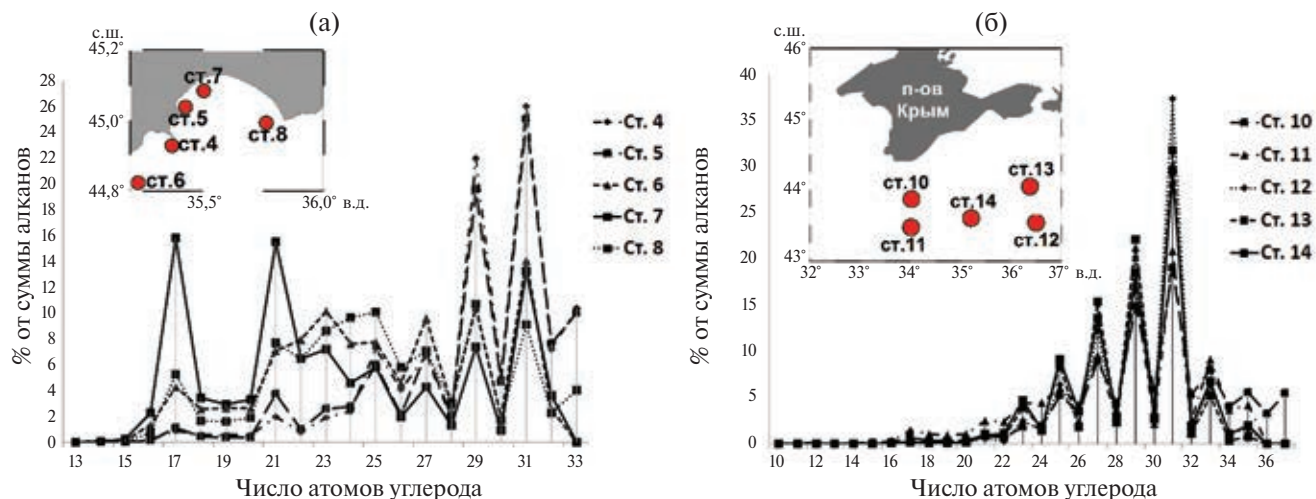


Рис. 2. Состав алканов донных осадков в Феодосийском зал. в 2016–2017 гг. (а) и в открытой части Чёрного моря в 2017 г. (б). Вставки — расположение станций.

оказались низкими: в поверхностных водах 9–21, в заиленных донных осадках 23–34 мкг/г (табл. 1, 2), т.е. значения были на уровне фоновых. На природный генезис УВ в донных отложениях косвенно указывало низкое содержание УВ в составе $C_{орг}$ (в среднем 0,09%).

В декабре 2017 г. концентрации УВ в илистых донных отложениях увеличились примерно вдвое по сравнению с 2015 г. (в среднем с 39 до 64 мкг/г), что совпадает с ростом содержания $C_{орг}$ с 3,3 до 4,4% (табл. 2). Низкое содержание УВ в составе $C_{орг}$ (0,1–0,3%) и состав алканов, где доминировали нечётные высокомолекулярные гомологи высшей наземной растительности (рис. 26), свидетельствуют о природном терригенном происхождении УВ донных осадков.

Таким образом, в 2015, 2016 гг. Феодосийский зал. характеризовался повышенными концентрациями УВ в поверхностных водах и их содержание достигало 94–450 мкг/мг взвеси. Это связано с поступлением загрязнённых вод из Керченского прол., где расположены стоянки судов и площадки рейдовой перевалки нефти. Мониторинг состояния морских вод Керченского прол. на разрезе между портами Крым и Кавказ фиксировал ежемесячное превышение ПДК (до 28 ПДК!) в 2014–2015 гг. в 47–49% случаях от общего количества определений [3]. Прямые измерения скорости течений и геострофические оценки указывают на существование в верхнем 15-метровом слое струйного вдольберегового течения западного направления, переносящего азовоморские воды в сторону Феодосийского зал. [2]. В линзах загрязненной воды из Керченского прол. обычно повышено содержание растворённого органического вещества, нефтепродуктов и взвеси [12, 13]. Зимой 2016 г. начались работы по погружению свай для строительства Керченского моста. Всё это способствовало увеличению взвеси и концентраций УВ во взвеси в данной акватории, особенно в районе м. Чауда, а в составе алканов — в низкомолекулярной области на отдельных станциях выветренных нефтяных УВ. В этот период отсутствовали связи между распределением взвеси и хлорофилла, взвеси и УВ и значения коэффициента корреляции r колебались в интервале 0,23–0,20 ($n = 32$).

К 2017 г. произошло снижение концентраций УВ до фоновых уровней, а в составе взвеси — 14–52 мкг/мг. Примечательно, что донные осадки Феодосийского зал. в 2017 г. также отличались наиболее низкими концентрациями УВ за все три года исследований (табл. 2). При этом существовала связь между распределением $C_{орг}$ и влажности осадков ($r = 0,62–0,72$) и УВ– $C_{орг}$ ($r = 0,64–0,79$).

По всей видимости, межгодовая изменчивость содержания УВ обусловлена динамическими процессами и снижением поступления нефтяного загрязнения из Керченского прол.

Быстрая деградация нефтяных УВ, особенно алифатических, приводит к тому, что даже в Феодосийском зал. согласно конфигуриям спектров и значениям молекулярных маркеров алканы имели смешанный, преимущественно терригенный генезис. Преобладали нечётные аллохтонные гомологи $n-C_{25}–C_{31}$. В низкомолекулярной области доминировали микробные алканы. При трансформации нефтяных УВ в процессе седиментации роль низкомолекулярных алканов уменьшается и увеличивается содержание высокомолекулярных нечётных гомологов, обладающих большей устойчивостью [5, 14, 15]. Поэтому величины СРІ в донных осадках значительно выше, чем во взвеси поверхностных вод. Интенсивные процессы, происходящие на границе вода–осадок, способствуют дальнейшей трансформации УВ и образованию микробных алканов. В небольших количествах нефтяные УВ могут способствовать образованию автохтонных органических соединений [5], что приводит к повышению их доли в составе алканов осадков (рис. 2а). Сходный состав УВ установлен в донных отложениях прибрежных районов не только Чёрного, но и других морей [5].

В донных осадках нефтяные УВ фиксируются в том случае, когда скорость осаждения превышает скорость трансформации. В открытой части Чёрного моря на больших глубинах (500–2200 м) в илистых осадках в составе УВ практически отсутствуют низкомолекулярные гомологи (до $n-C_{20}$, рис. 26), которые исчезают в процессе седиментации. В связи с тем, что чётные алканы разлагаются легче, чем нечётные, значения СРІ возросли по сравнению с Феодосийским заливом — 8,2.

Загрязнение нефтью в большей степени сказывается в составе более устойчивых соединений — ПАУ, где были зафиксированы нефтяные и пирогенные гомологи. При этом содержание ПАУ в исследованных осадках было довольно низким — до 348 нг/г в Феодосийском зал. и до 276 нг/г в открытой части Чёрного моря. Эти концентрации считаются фоновыми или незначительными [11]. В Чёрном море наиболее высокое содержание ПАУ было определено в осадках в районе выноса Дуная (635 нг/г) и в портовых акваториях Одессы (638 нг/г) [14].

Благодарности. Авторы благодарны П.О. Завьялову за организацию, а Н.В. Козиной, З.Ю. Реджеповой за помощь в отборе проб.

Источник финансирования. Результаты исследований получены в рамках государственного задания (тема № 0149–2019–0007), обработка проб за счёт средств РФФИ (проект № 18–05–80049), отбор проб в экспедициях за счёт средств РНФ (проект 14–50–00095).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лаврова О.Ю., Митягина М.И., Костяной А.Г. Спутниковые методы выявления и мониторинга зон экологического риска морских акваторий. М.: ИКИ РАН, 2016. 334 с.
2. Ижицкий А.С., Завьялов П.О. // Океанология. 2017. Т. 57. № 4. С. 538–545.
3. Качество морских вод по гидрохимическим показателям. Ежегодник 2015 / Под ред. А.Н. Коршенко. М.: Наука, 2016. 184 с.
4. Ломакин П.Д., Чепыженко А.И., Чепыженко А.А. // Экол. безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплекс. исслед. ресурсов шельфа. 2006. № 14. С. 245–258.
5. Немировская И.А. Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М.: Науч. мир, 2013. 432 с.
6. Немировская И.А., Онегина В.Д., Коновалов Б.В. // Мор. гидрофиз. журн. 2017. № 4. С. 48–60.
7. Перечень рыбохозяйственных нормативов предельно допустимых концентраций и ориентировочно безопасных уровней воздействия вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. Госкомитет РФ по рыболовству. М.: ВНИРО, 1999. 304 с.
8. Израэль Ю.А., Цыбань А.В. Антропогенная экология океана. М.: Наука, 2009. 532 с.
9. Эглинтон Дж., Мерфи М.Т. Дж. Органическая геохимия. Л.: Недра, 1974. 487 с.
10. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2005. 1155 p.
11. Tolosa I., Mora S., Sheikholeslami M.R., et al. // Mar. Pol. Bul. 2004. V. 48. P. 44–60.
12. Кушнир В.М., Поважный В.В., Бердников С.В. // Мор. гидрофиз. журн. 2014. № 2. С. 22–31.
13. Матишов Г.Г., Степаньян О.В., Харьковский В.М., Сойер В. Г. // Вестн. Южн. науч. центра. 2014. Т. 10. № 4. С. 49–52.
14. Wakeham S.G. // Mar. Chem. 1996. V. 53. P. 187–205.
15. Readman J.W., Fillmann G., Tolosa I., Bartocci J., Villeneuve J-P., Catinni C., Mee L.D. // Mar. Pol. Bul. 2002. V. 44. P. 48–62.

ORIGIN OF HYDROCARBONS IN SUSPENDED MATTER AND BOTTOM SEDIMENTS NEAR THE CRIMEAN PENINSULA

I. A. Nemirovskaya, V. D. Onegina, Academician of the RAS A. P. Lisitzin, B. V. Konovalov

Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Received May 31, 2018

It was established that the content of hydrocarbons in the surface waters of the Feodosia Gulf fluctuated over a wide range (11–179 µg/l), and exceeded the MPC values for petroleum hydrocarbons in individual samples. The highest concentrations were observed in 2016. The composition of alkanes suggested their mixed (autochthonous and allochthonous) origin. The weathered petroleum hydrocarbons have been identified only in a few cases. In bottom sediments, the concentrations of hydrocarbons depended on their grain size distribution, and terrigenous alkanes were dominated in their composition. The oil and pyrogenic hydrocarbons' pollution were established based on the composition of polycyclic aromatic hydrocarbons. In the open part of the Black Sea, southward the Crimean peninsula, the hydrocarbon content in surface waters and bottom sediments were at the level of background concentrations, and homologs of terrigenous origin dominated in their composition.

Keywords: aliphatic hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons, suspension, bottom sediments, Feodosia Bay.