

Глава 9

НЕФТЯНОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ЧЕРНОГО МОРЯ

9.1. Углеводороды в водах и донных осадках Черного моря

И.А. Немировская, В.Д. Онегина, Б.В. Коновалов, И.П. Трубкин

Интерес к исследованию углеводородов (УВ) в морских экосистемах в значительной степени связан с нефтяным загрязнением морских сред, которое происходит в результате деятельности человека в море. Черное море относится к наиболее судоходным морским районам, и в настоящее время превратилось в зону основного российского нефтяного экспорта, которое осуществляется через черноморские порты [Матишов и др., 2014]. Из Новороссийска на танкерах ежегодно перегружается около 60 млн. т нефти, из Туапсе – около 30 млн. т, из порта Кавказ (вблизи которого произошла катастрофа в 2007 г.) – 3 млн. т. Всего через порты Черного моря проходит более 138 млн. т нефти и нефтепродуктов (далее нефти), поступающих к портам не только России, но и Грузии. После ввода в строй в 2003 г. нефтепровода Каспийского трубопроводного консорциума мощностью 68 млн. т/год с терминалом в Южной Озереевке (между Новороссийском и Анапой) по Черному морю осуществляется экспорт 23% всего российского «черного золота», 74% казахстанского и 65% нефтяного экспорта Азербайджана. Если принять современный объем транспортировки нефти танкерами в Черном море около 150 млн. т/год, то с учетом удельной аварийной потери (30 т на 1 млн. т перевозимой нефти), суммарный объем аварийных разливов при штатных операциях будет составлять около 4500 т/год [Патин, 2017]. При этом следует ожидать ежегодно одного разлива объемом более 140 т и 0,2 разлива объемом 5000 т. Как и в других регионах, аварийные потери надо, как минимум, удвоить за счет сопутствующих источников поступления нефти в морскую среду: потери при операциях с балластными водами, погрузке и разгрузке в портах и регламентированными сброса-

ми нефтесодержащих отходов. Таким образом, ежегодный поток нефти при всех видах ее потерь при танкерных перевозках в Черном море можно принять равным около 9000 т [Патин, 2008]. Поэтому распространенность нефтяных пленок не является неожиданной. Обобщенная карта-схема нефтяных загрязнений акватории Черного моря, составленная на основе дешифрирования данных спутниковой радиолокации за 2009–2011 гг., показала, что большое количество сбросов происходит вблизи крупных портов Болгарии, Турции, Румынии и Украины, а также там, где функционируют нефтеналивные терминалы (фиг. 9.1.1, вклейка). В российской части Черного моря по-прежнему наибольшему загрязнению подвергается акватория в районе порта Новороссийск и акватория перед Керченским проливом [Митягина и др., 2015]. К сожалению, география выявленных загрязнений не ограничивается отмеченными выше зонами, а охватывает практически всю акваторию моря. За три года спутниковых наблюдений в акватории Черного моря выявлено более 600 случаев загрязнений морской поверхности нефтепродуктами в результате судовых сбросов. Совокупная площадь загрязнений, содержащих нефтепродукты, выявленных в разные годы, составляла от 768 до 860 км². Индивидуальная площадь пятен варьировалась от 0,1 до 40 км². Более 80% выявленных загрязнений имели площадь менее 5 км², а в 40% случаев площадь загрязнений не превышала 1 км². Однако зачастую суда производят многократные сбросы загрязненных вод в движении на протяжении десятков километров своего пути, и под воздействием ветра и волнения нефтяная пленка растекается и покрывает большую площадь.

Другой источник антропогенных УВ – отслужившие свой срок очистные сооружения, построенные на черноморском побережье. Во всем мире мониторингу экологической ситуации вокруг глубоководных стоков уделяется большое внимание [Бондур, Гребенюк, 2001]. Высокая плотность населения российского побережья и большое количество морских санаториев и курортов федерального и краевого значения обуславливают особую экологическую и социально-экономическую важность исследований зон смешения речных вод с морскими, так называемых «плюмов», российских и абхазских рек как основных переносчиков загрязнений на шельфе [Айбулатов и др., 2008]. Зачастую пляжи санаториев и курортов попадают непосредственно в зону распространения опресненных поверхностных линз. Поэтому основными зонами риска на Черном море были районы, прилегающие к городам Новороссийск, Геленджик, Туапсе и Сочи, а также места якорных стоянок, где сбрасываются в море технологические воды и фекально-бытовые отходы.

Менее значимым источником нефтяного загрязнения Черноморского региона является в настоящее время морская добыча УВ. В российском секторе Черного моря разработка месторождений на побережье Крыма стала частью масштабной кампании по разведке залежей нефти и газа на шельфе, где, по данным Bloomberg, было пробурено уже около 100 скважин. Для сравнения, в Северном море дей-

ствуют более 7 тыс. скважин. Разведка перспективных участков в российском секторе шельфа Черного моря включает Туапсинский прогиб на глубинах от 500 до 2000 м с перспективными ресурсами около 600 млн. т нефти [Патин, 2008]. Работы по разведке и освоению нефтегазовых месторождений ведутся сейчас или планируются в недалеком будущем на шельфе Украины, Грузии и других стран Черноморского региона. Это может привести в дальнейшем к повышению риска нефтяных разливов, хотя доминирующий вклад в суммарный риск на региональном уровне будет, несомненно, оставаться за танкерной транспортировкой нефти [Патин, 2017].

В нефтегазоносных акваториях происходит высачивание УВ из толщи осадков. Многолетние спутниковые наблюдения поверхности Черного моря позволили выделить районы, в которых регулярно происходит поступление нефти из осадочной толщи. В частности, по данным центра СКАНЭКС совместно с экспертами Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН (ИО РАН), мористее турецкого города Ризе (в 19,6 км от города) происходит природная инфильтрация нефти в среднем от 0,3 до 2,5 т в день, или от 140 до 1000 т/год [Иванов и др., 2017]. Это нефтепроявление известно с XIX века и изучалось различными методами. Максимально возможные естественные выбросы нефти, основанные на данных космической радиолокации, могут достигать 2300 тыс. т/год.

Методы исследования

Пробы для исследования УВ отбирали по ходу движения судна и на гидрологических станциях батометром. Взвесь для определения органических соединений (ОС – $C_{орг}$, липиды, УВ) выделяли из проб поверхностной воды на предварительно прокаленные при 450°C стекловолкнистые 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».

Для экстракции липидов (суммарная экстрагированная фракция) из воды, взвеси и донных осадков использовали метиленхлорид. Для предотвращения разложения УВ их экстрагировали сразу после отбора проб, или пробы замораживали при $-18^{\circ}C$. Отдельные углеводородные фракции выделяли гексаном методом колоночной хроматографии на силикагеле. Концентрацию липидов (до колоночной хроматографии на силикагеле) и алифатических УВ (после колоночной хроматографии на силикагеле) определяли ИК-методом на приборе IRAffinity-1 Shimadzu. В качестве стандарта использовали смесь (по объему): 37,5% изооктана, 37,5% гексадекана и 25% бензола. Чувствительность метода – 3 мкг/мл экстракта [Немировская, 2013; Немировская и др., 2017].

Для анализа алканов использовали отечественный хроматограф Кристалл-Люкс 4000-М, оснащенный пламенно-ионизационным детектором (ПИД) с капиллярной колонкой 30 м×0,22 мм фирмы «Supelco», с фазой: 5% фенила и 95% поликсилана, при программировании температуры от 60 до 300°C со скоростью 8°/мин, газ-носитель – гелий (скорость прохождения газа 1,5 л/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».

Содержание и состав ПАУ определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографе «Lab Alliance» фирмы Shimadzu, снабженном колонкой «Диасфер» фирмы БиоХимМак. В качестве стандартов использовали смесь индивидуальных ПАУ фирмы Supelco.

Определение $C_{\text{орг}}$ в пробах взвесей и донных осадков проводили методом сухого сжигания на анализаторе АН-7529 [Люцарев, 1986]. Фильтр (или его часть) или навеску осадка помещали в фарфоровый тигель, и использовали обычные процедуры, применяемые при определении $C_{\text{орг}}$ в донных осадках. Чувствительность метода – 6 мкг углерода в пробе, точность – 3–6 относительных %.

Определение концентрации хлорофилла «а» проводили спектрофотометрическим методом, согласно [ГОСТ..., 1990].

Состав взвеси определяли на сканирующем электронном микроскопе VEGA-3sem (TESCAN, Чехия).

Результаты

Район «Большого Сочи»

Одним из источников загрязнения этого района являются промышленные предприятия (более 20), расположенные вдоль рек Мзымта и Сочи. Ранее в водах рек и акватории концентрация нефтепродуктов превышала ПДК в 16 раз, а тяжелых металлов (Cu, Fe, Zn и др.) – в 3–5 раз [Амирханов и др., 1997]. Поэтому вода сочинского побережья классифицировалась как грязная (V класс загрязнения). Вдобавок канализационные сточные воды частично сбрасывали в море более чем в 10 точках на глубине менее 10 м и удалении около 1 км от берега на траверсе района Хосты.

Как показали наши исследования в поверхностных водах на геохимическом барьере р. Мзымта – Черное море содержание УВ уменьшилось в 2013 г. в 6 раз (табл. 9.1.1).

Распределение УВ подчинялось закономерностям маргинального фильтра [Лисицын, 2014]. Область смешения речных и морских вод (маргинальный фильтр) состоит из трех основных зон, принципиально различающихся по их функциям: гравитационной, физико-химической и биологической. В гравитаци-

Таблица 9.1.1

Содержание органических соединений во взвеси поверхностных вод

Год исследования	УВ, мкг/л		Липиды, мкг/л		Хлорофилл, мкг/л		Взвесь, мг/г	
	интервал	средн.	интервал	средн.	интервал	средн.	интервал	средн.
Большой Сочи								
2013 г.	19–238	58	58–743	185	0,14–0,37	0,27	1,38–31,57	8,07
2014 г.	4–675	49	9–876	120	0,25–2,46	1,05	1,16–8,69	3,16
2015 г.	14–33	24	28–119	63	не опред.		1,45–31,10	12,25
Геленджикская бухта								
2012 г.	5–15	9	22–40	31	0,25–1,90	0,60	0,58–1,62	0,90
2013 г.	11–42	20	33–100	58	0,15–1,30	0,30	не опред.	
2014 г.*	2–67	15	не опред.					
Разрез от г. Геленджик в открытое море								
2015 г.	23–24	24	76–123	94	0,20–0,51	0,34	0,28–0,41	0,35
Феодосийский залив								
2015 г.	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.	11–29	18	59–125	87	0,13–0,26	0,20	0,28–1,10	0,66
Центральная часть Черного моря								
2015 г.	9–21	14	24–47	37	0,01–0,22	0,14	0,24–0,38	0,28

не опред. – нет данных; * – по данным [Часовников, 2016])

онной зоне вследствие подпора речных вод морскими осаждаются песчано-алевритовые фракции, эта область характеризуется высокой мутностью вод и затрудненным фотосинтезом. В физико-химической зоне происходит захват коллоидов и растворенных соединений (зона флокуляции и коагуляции). После осаждения различных соединений с просветлением воды развивается фитопланктон и возникает биологическая зона (ассимиляция и трансформация растворенных веществ минерального и органического состава). В гравитационной зоне с выпадением крупных частиц взвеси происходило наиболее резкое снижение содержания УВ (рис. 9.1.1). «Потери» в их концентрациях достигали 74%. В физико-химической зоне ($S=1,5$ епс) в процессах флокуляции и коагуляции содержание УВ достигало 80 мкг/л. В биологической зоне ($S=13,5$ епс) с просветлением воды и образованием планктона также наблюдался рост концентраций УВ, но в меньшей степени, чем в других зонах маргинального фильтра – до 60 мкг/л. Распределение УВ коррелировало с содержанием взвеси – $r=0,95$ ($n=13$).

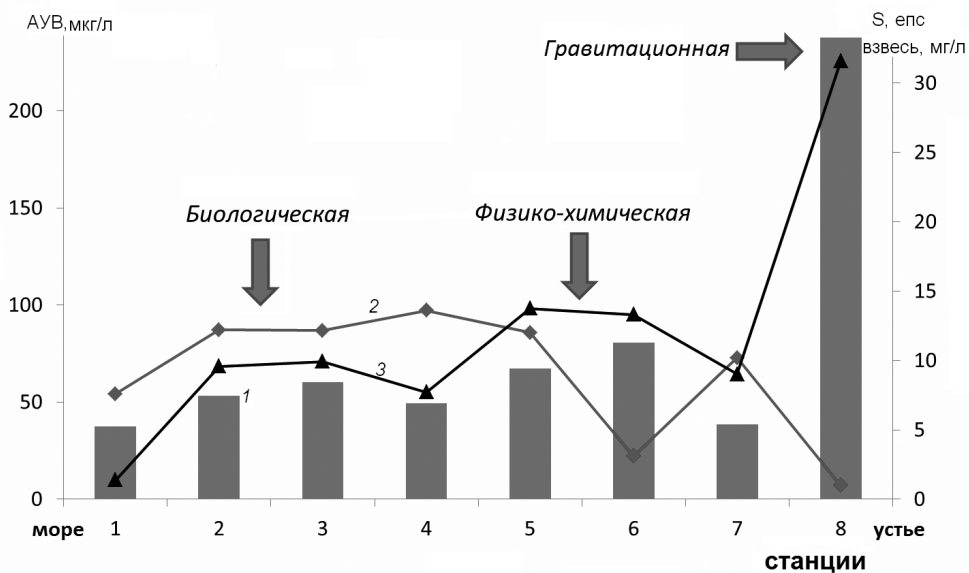


Рис. 9.1.1. Распределение в поверхностных водах концентраций УВ (1), солёности (2) и взвеси (3) на геохимическом барьере р. Мзымта – Черное море (май 2013 г.).

На геохимическом барьере р. Кудепста – Черное море содержание УВ уменьшилось только в 2 раза, что обусловлено меньшим ее стоком по сравнению с р. Мзымтой, особенностью водосбора а также удаленностью от стройки олимпийских объектов. В то же время, в этом районе установлено сходство между распределением относительной прозрачности верхнего слоя моря и распределением на его поверхности концентраций консервативных примесей (взвешенных минеральных и органических веществ). Более контрастно выглядело поле распределения концентраций хлорофилла, которое, как известно, формируется более сложным комплексом биохимических условий. В северной части полигона максимумы взвеси и хлорофилла не совпадали.

В этом районе наиболее высокие концентрации УВ установлены в водах р. Битха (32–675 мкг/л, в среднем 127 мкг/л, n=7, рис. 9.1.2а). Битха впадает в море в районе поселка Лоо и протекала через крупнейший на побережье полигон твердых бытовых отходов. Очистные сооружения на реке отсутствовали. Плюм р. Битхи имел стойкую ярко-коричневую окраску, резкий запах. Концентрации органических соединений в нем превышают фоновые морские значения более чем в 20 раз, металлов – почти в 100 раз, аммиака – в 300 раз, а влияние стока прослеживалось на расстоянии порядка 1000 м от устья реки во вдольбереговом направлении

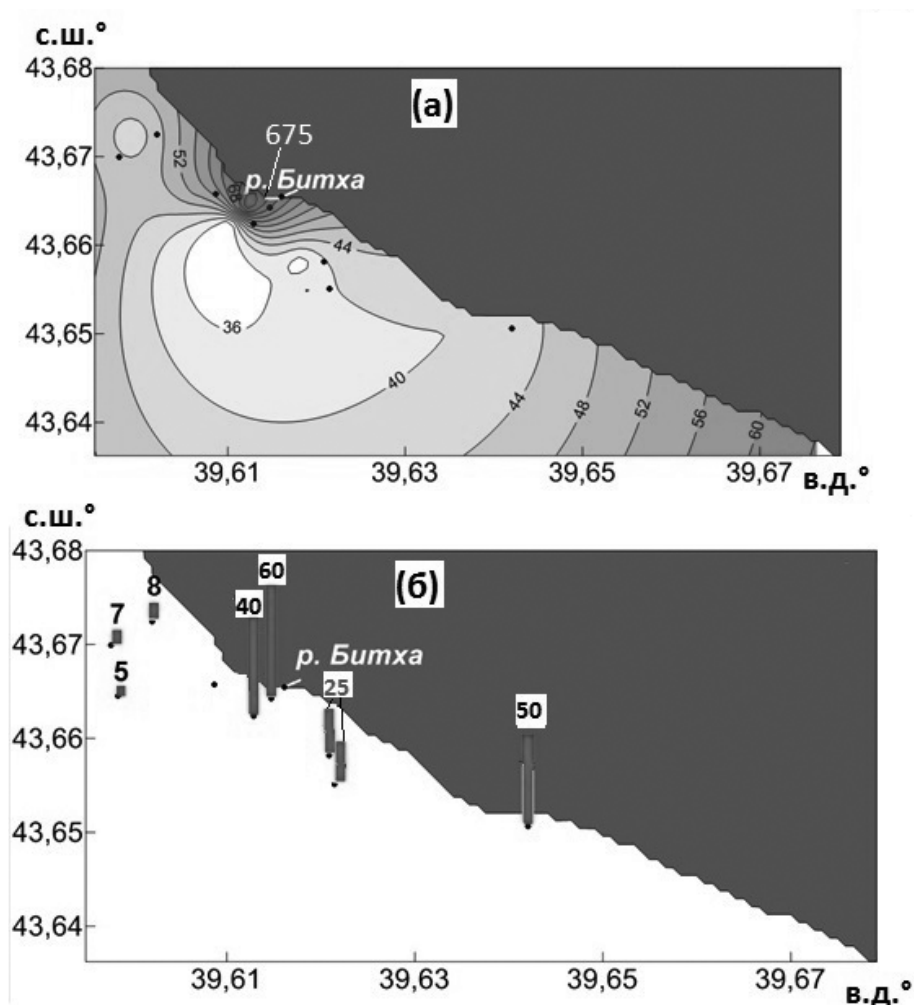


Рис. 9.1.2. Распределение концентраций УВ: а – в поверхностных водах (мкг/л), б – в донных осадках (мкг/г) в районе р. Битха в 2013 г.

[Завьялов и др., 2014]. Однако при разбавлении речных вод морскими содержание УВ постепенно уменьшалось, но и на мористых станциях разреза уровень УВ оставался достаточно высоким: 38–53 мкг/л.

В мае 2014 г. после окончания олимпийской стройки содержание УВ в поверхностных водах этого района снизилось в среднем в 1,6 раза (до 49 мкг/л), а взвеси – примерно в 3 раза (до 4,2 мг/л, рис. 9.1.3; см. табл. 9.1.1). В мае 2015 г. произошло

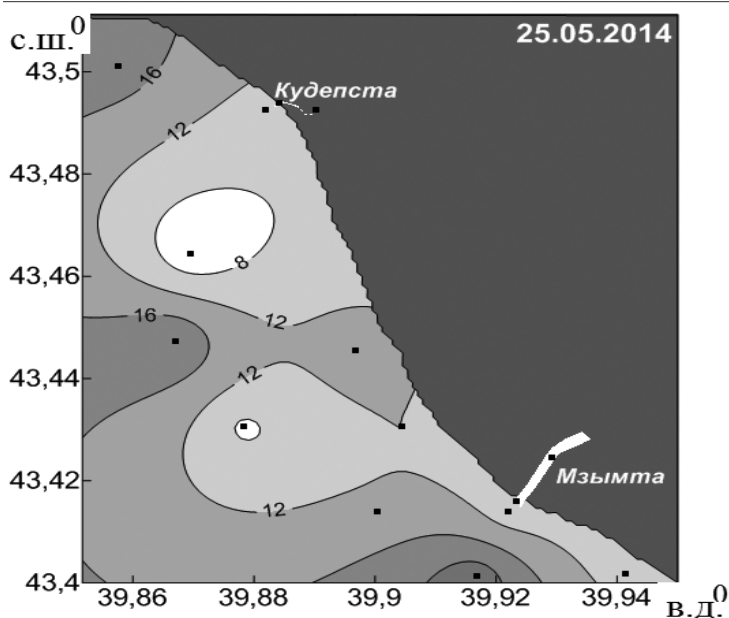


Рис. 9.1.3. Распределение концентраций УВ (мкг/л) в поверхностных водах в районе впадения рек Кудепста и Мзымта.

дальнейшее снижение концентраций УВ. При этом стоит отметить резкое уменьшение содержания УВ в месте впадения р. Битха (в 6 раз), что связано с закрытием полигона отходов.

Прибрежные песчанистые осадки в районе Большого Сочи в 2014 г. отличались высокими концентрациями УВ как в пересчете на сухую массу до 119 мкг/г, так и в составе $C_{\text{орг}}$ (7,79%) (рис. 9.1.4, табл. 9.1.2). К 2015 г. в осадках также произошло снижение концентраций УВ в среднем с 31 до 18 мкг/г. Низкое содержание в составе $C_{\text{орг}}$ (<1%) косвенно указывает на природный генезис УВ.

Геленджикская и Голубая бухты

В поверхностных водах летом 2012 г. концентрации УВ в этом районе оказались близкими (см. табл. 9.1.1). Их среднее содержание (9–11 мкг/л) было даже ниже фонового уровня для прибрежных морских районов – 20 мкг/л [Немировская, 2013], и намного ниже ПДК для нефтяных УВ – 50 мкг/л. Столь низкие кон-

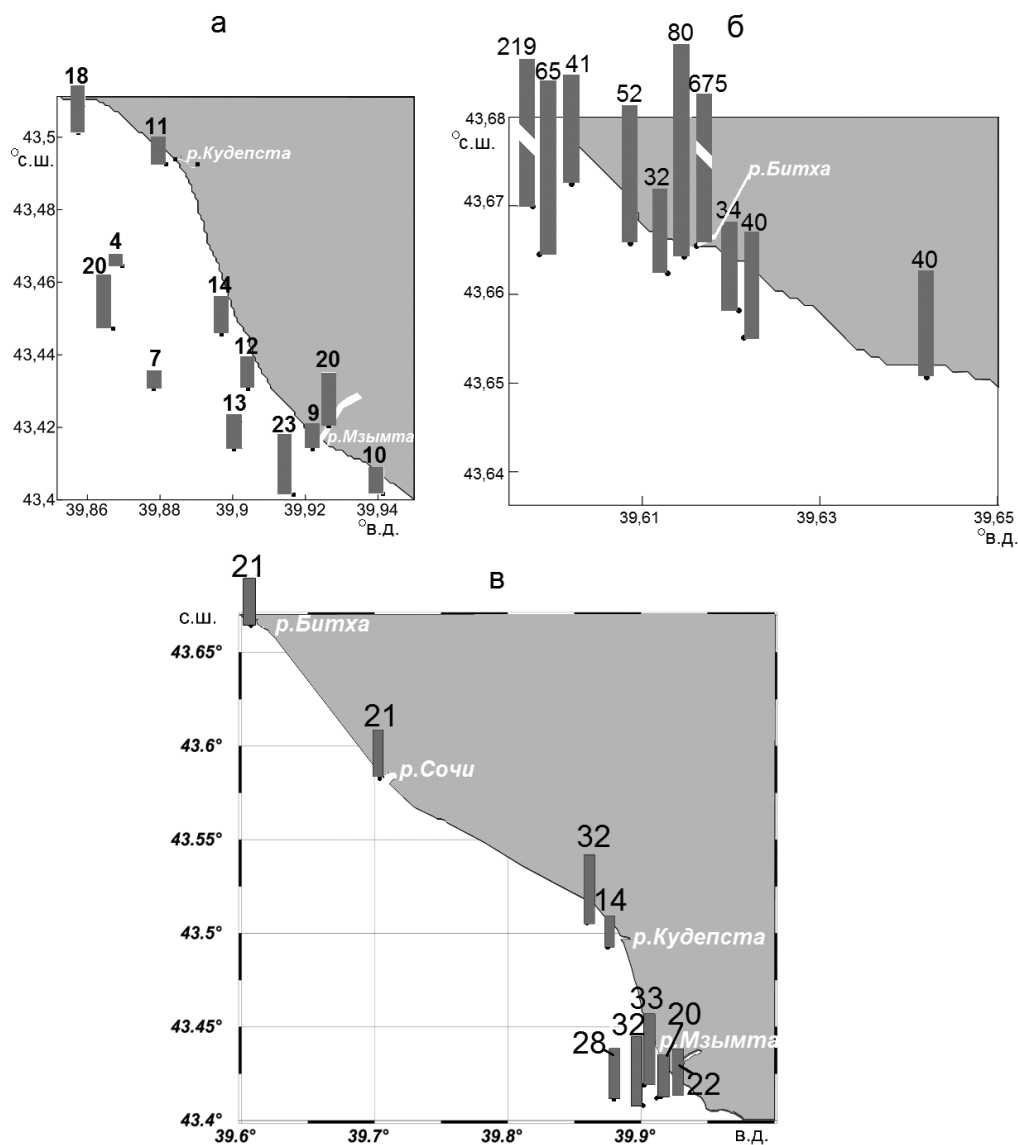


Рис. 9.1.4. Распределение концентраций УВ (мкг/г) в донных осадках района Большого Сочи в мае: а, б – 2014 г.; в – 2015 г.

центрации УВ согласуются с данными спутникового мониторинга, который не обнаружил наличия нефтяных пленок в этом районе во время наших исследований.

Таблица 9.1.2

Содержание органических соединений в поверхностном слое донных осадков

Год исследований	Кол-во проб	УВ, мкг/г		C _{орг} , %		УВ, % C _{орг}		Влажность, %	
		интервал	средн.	интервал	средн.	интервал	средн.	интервал	средн.
Большой Сочи									
2014 г.	18	5–119	31	0,06–0,35	0,15	0,44–7,79	2,09	22–26	24
2015 г.	2	14–21	18	0,25–0,58	0,41	0,21–0,74	0,48	22–33	27
Геленджикская бухта									
2013 г.	8	11–252	62	0,09–0,69	0,32	0,75–3,17	1,62	21–34	28
2016 г.	18	8–144	34	0,08–1,01	0,33	0,27–15,11	1,41	19–33	25
Разрез от г. Геленджик в открытое море									
2015 г.	8	4–28	15	0,57–1,31	1,03	0,05–0,25	0,13	34–57	45
Феодосийский залив									
2015 г.	9	17–80	33	0,39–1,16	0,88	0,17–0,73	0,35	24–54	45
2016 г.	16	3–95	35	0,18–1,30	0,92	0,11–0,63	0,31	26–66	56
2017 г.	18	9–51	26	0,42–1,22	0,73	0,14–0,50	0,29	17–64	51
Центральная часть Черного моря									
2015 г.	6	23–34	27	1,54–4,70	3,26	0,06–0,13	0,09	55–94	72
2017 г.	5	36–64	47	1,10–4,40	3,10	0,09–0,28	0,17	52–92	66

В Геленджикской бухте повышенные концентрации УВ (рис. 9.1.5а), так же как и хлорофилла, приурочены к береговой зоне, в особенности к ее восточной части. Такое же распределение УВ в поверхностных водах было отмечено в этом районе в 2010 г. [Качество..., 2013] 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 (рис. 9.1.6). Западная часть бухты вентилируется лучше восточной, где выходящая вода может несколько раз вовлекаться в круговорот. Поэтому концентрирование УВ, хлорофилла 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 УВ приурочены к центральной части (рис. 9.1.5б). 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. 9.1.7). В отличие от УВ повышенные концентрации хлорофилла приурочены к северной части бухты, к месту впадения р. Ашамба. Влияние биогенных частиц на состав взвеси подтверждает наличие линейной зависимости между концентрациями взвеси и хлорофилла: $X_{лвз} = 0,99 \times C_{вз} - 0,26$, $r^2 = 0,74$, т.е. концентрации взвеси определяются биологическими процессами.

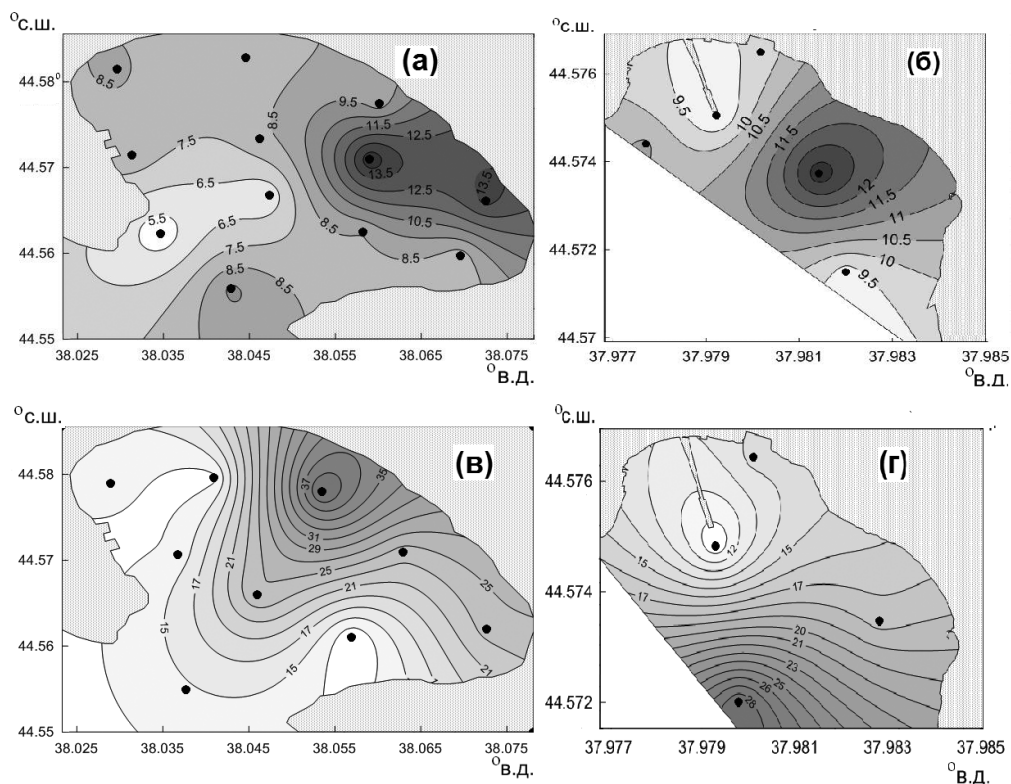


Рис. 9.1.5. Распределение концентраций УВ (мкг/л) в Геленджикской (а, в) и Голубой (б, г) бухтах в 2012 г. (а, б) и в 2013 г. (в, г).

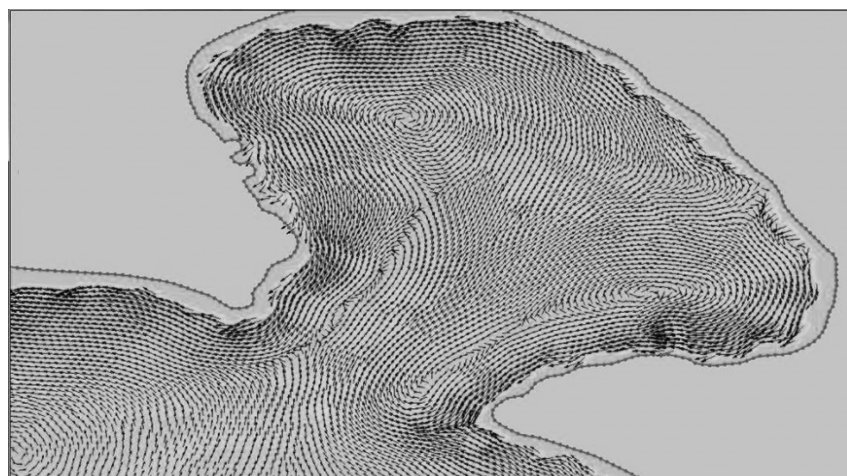


Рис. 9.1.6. Основная схема течений в Геленджикской бухте.

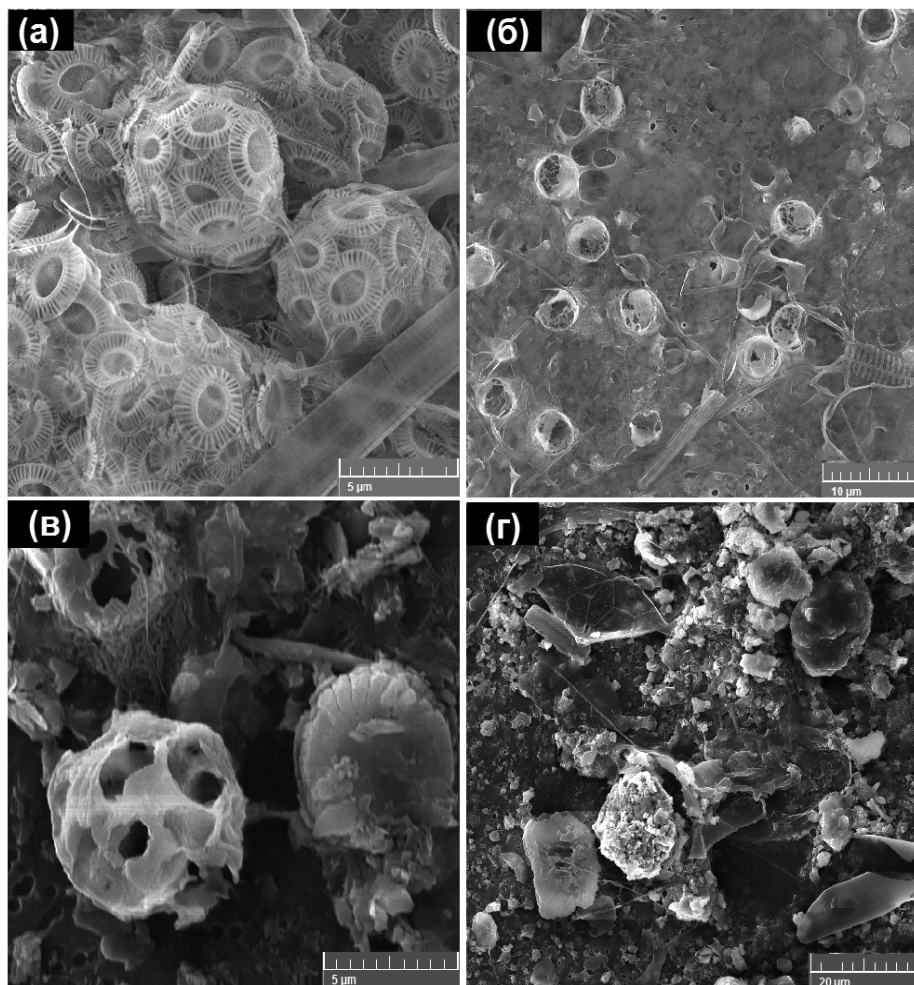


Рис. 9.1.7. Состав взвеси поверхностных вод Геленджикской (а, б) и Голубой (в, г) бухт: а – кокколитофориды; б – сферы сгорания; в – диатомовые, споры и минеральные частицы (общий вид фильтра); г – минеральные частицы и диатомовые водоросли (общий вид фильтра с прибрежной станции).

В 2013 г. содержание УВ в поверхностных водах возросло (в среднем до 31–35 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 (рис. 9.1.5в). При этом концентрации хлорофилла уменьшились в 2 раза (см. табл. 9.1.1). В Голубой бухте летом 2013 г. содержание УВ, так же как и в Геленджикской бухте, увеличилось в среднем почти в 2 раза.

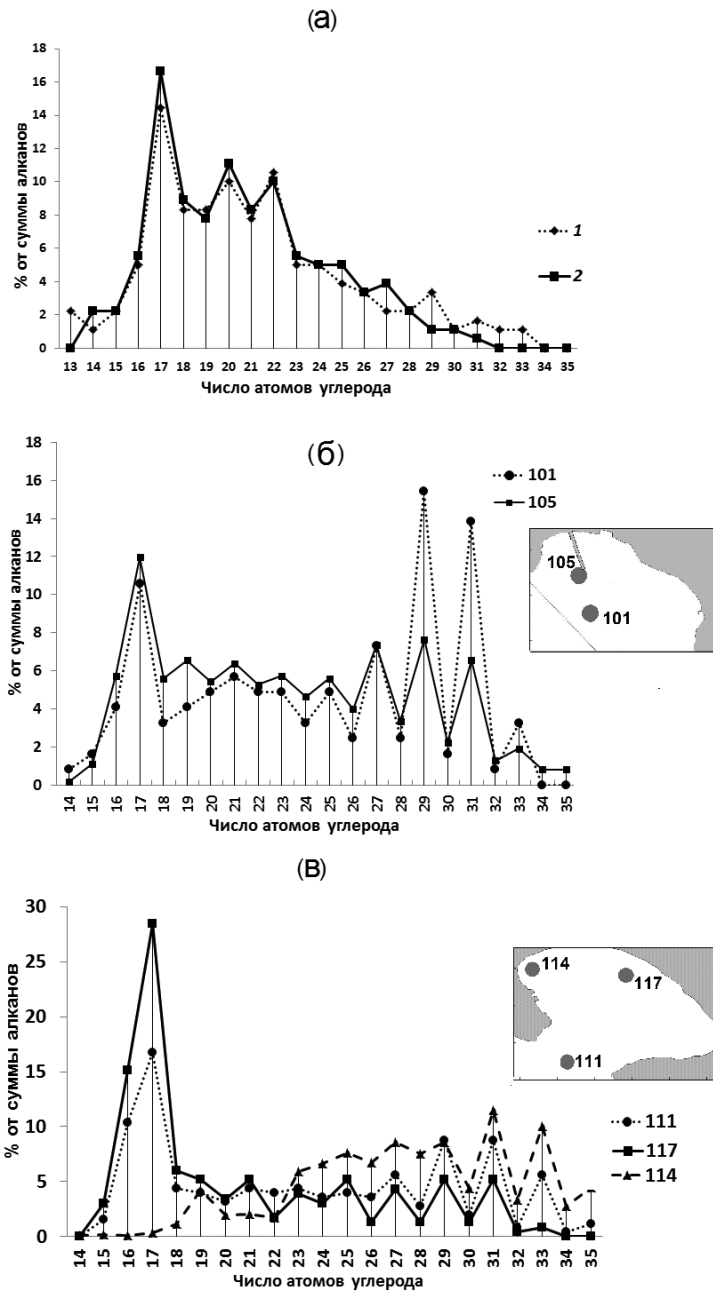


Рис. 9.1.8. Состав n-алканов, выделенных из интегральных проб: а – поверхностной воды – в Голубой (1), Геленджикской (2) бухтах, и б – в донных осадках на отдельных станциях в Геленджикской (б) и Голубой (в) бухтах. На врезках показано расположение станций.

Состав алканов, выделенных из поверхностных вод, оказался близким для Геленджикской и Голубой бухт: доминировали низкомолекулярные автохтонные алканы (рис. 9.1.8а). Отношение низко- к высокомолекулярным гомологам колебалось от 4 до 5. Основным источником УВ – фитопланктон, о чем свидетельствовал максимум при $n-C_{17}$, а увеличение гомологов $n-C_{20}$, $-C_{22}$ – о микробной их трансформации. Плавное распределение гомологов в высокомолекулярной области ($СРІ=0,95-1,07$) может указывать на присутствие выветренных нефтяных УВ. Подобный состав алканов характерен для водной толщ Черного и Азовского морей [Ларин и др., 2011;].

Изучение межсезонной изменчивости содержания различных загрязняющих веществ в поверхностных водах Геленджикской бухты показало, что происходит последовательное увеличение концентраций УВ от лета (15 мкг/л) к зиме (30 мкг/л) с максимумом весной (67 мкг/л) [Часовников и др., 2016]. При повышенных летних температурах трансформация ОВ, в том числе УВ, возрастает, а с понижением температуры процессы деградации замедляются, и происходит накопление УВ [АМАР, 2007].

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%). Содержание УВ изменялось от 25 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. 9.1.9). Концентрации УВ так же, как ОВ в целом, определяют гранулометрический состав осадков [Немировская, 2013]. Наиболее высокое содержание УВ приурочено к донным отложениям с повышенной илистой фракцией. Установленные нами величины УВ в осадках Голубой и Геленджикской бухт превышали фоновое содержание (для песчаных осадков – 10 мкг/г, для илистых – 50 мкг/г, и в составе $C_{орг} \leq 1\%$), что обычно связывают с нефтяным загрязнением [Немировская, 2013].

Эти результаты согласуются с данными, полученными ранее для прибрежных осадков российского шельфа (15–170 мкг/г) [Немировская, 2013; Readman et al., 2002; Wakeham, 1996], а также совпали с концентрациями, установленными в осадках Средиземного моря [Gogou et al., 2000]. Однако их уровни ниже, чем в акваториях с постоянными нефтяными поступлениями [Немировская, 2013; АМАР, 2007; Tolosa et al., 2004].

В составе алканов донных осадков Геленджикской и Голубой бухт в низкомолекулярной области, так же как в поверхностных водах, доминировал $n-C_{17}$, а в высокомолекулярной – серия нечетных гомологов $n-C_{27}-C_{31}$, имеющих терригенную природу (см. рис. 9.1.8б, в). В большинстве проб преобладали низкомолекулярные алканы, так как отношение $\sum(C_{15}-C_{24})/\sum(C_{25}-C_{35}) > 1$ (табл. 9.1.3). Последнее указывает на интенсивные биологические процессы в поверхностном слое донных осадков, а высокие значения $СРІ$ (в области C_{25-35}) – на сохранение устойчивых терригенных гомологов. Известно, что нефтепродукты при определенных концентрациях могут интенсифицировать биохимические процессы [Немировская, 2013; АМАР, 2007].

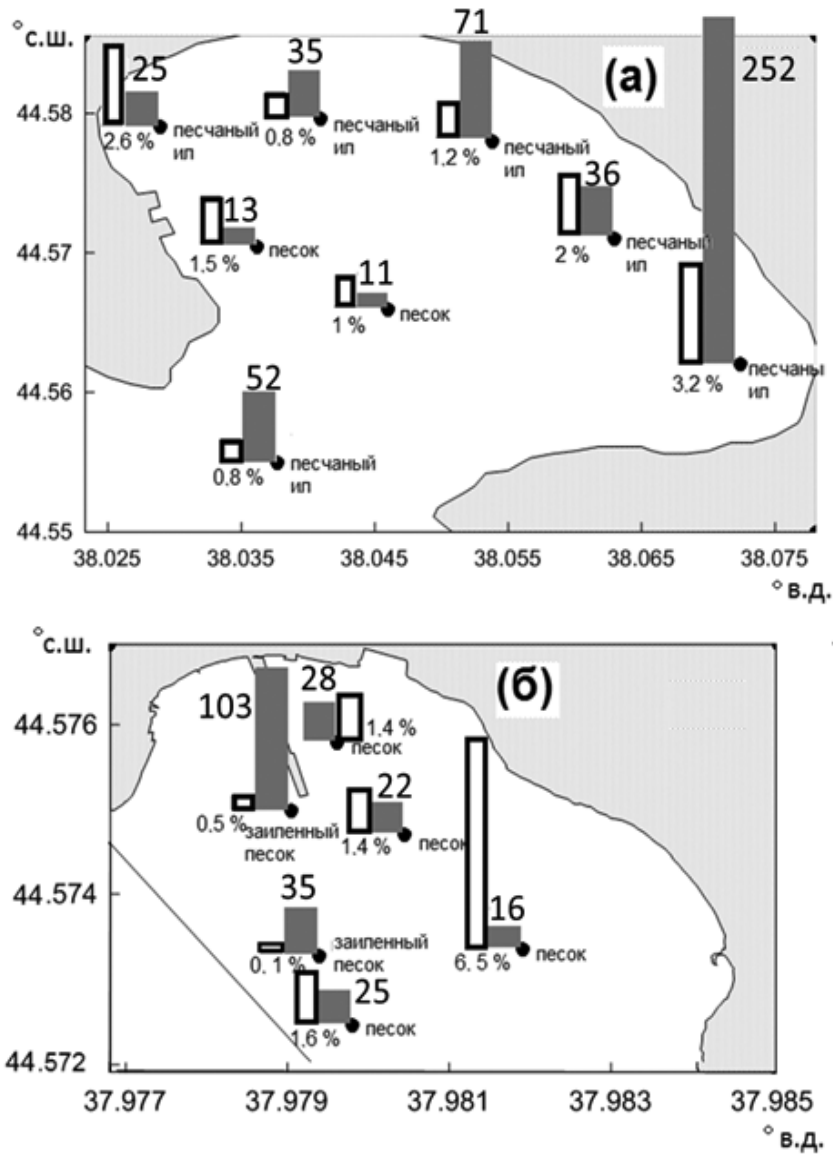


Рис. 9.1.9. Распределение концентраций УВ (мкг/г) в поверхностном слое донных осадков (темные столбцы и цифры над ними) и их доли (%) в составе $C_{орг}$ (светлые столбцы и цифры под ними): а – в Геленджикской, б – в Голубой бухтах.

Таблица 9.1.3

Содержание УВ и распределение геохимических маркеров в составе алканов во взвеси поверхностных вод и донных осадков

Район исследования	Станция, год	УВ*	Геохимические индексы*		Преобладающие алканы
			СРІ	L/H	
Геленджикская бухта	Поверхностные воды				
	Объединенная проба, 2012 г.	-	1,03	4,84	C ₁₇ , C ₂₀ , C ₂₂
	Донные осадки				
	111, 2013 г.	52	1,85	1,30	C ₁₆ , C ₁₇ , C ₂₉ , C ₃₁
	117, 2013 г.	71	1,97	3,00	C ₁₆ , C ₁₇
	119, 2013 г.	252	1,45	1,86	C ₁₆ , C ₁₇ , C ₃₁
	4, 2016 г.	100	4,31	0,09	C ₂₅ , C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁
Голубая бухта	Поверхностные воды				
	Объединенная проба, 2012 г.	-	1,09	4,00	C ₁₇ , C ₂₀ , C ₂₂
	Донные осадки				
	101, 2013 г.	35	2,51	0,92	C ₁₇ , C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁
	105, 2013 г.	103	1,60	1,41	« «
Феодосийский залив	Поверхностные воды				
	1, 2016 г.	179	1,23	0,50	C ₁₈ , C ₂₁ -C ₂₄ плавное, C ₂₅
	2, 2016 г.	129	1,15	0,34	C ₁₈ , нечетные C ₂₅ -C ₃₁
	3, 2016 г.	82	1,02	2,21	C ₁₅ -C ₂₆ плавное
	9, 2017 г.	29	1,26	0,97	C ₂₀ -C ₂₆ плавное, C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁
	Донные осадки				
	4, 2016 г.	95	3,44	0,11	C ₂₉ , C ₃₁
	5, 2016 г.	56	3,78	0,14	C ₂₉ , C ₃₁
	6, 2017 г.	51	1,90	0,86	C ₂₃ , C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁
	7, 2017 г.	37	2,60	1,60	C ₁₇ , C ₂₁ , C ₃₁
	8, 2017 г.	20	2,00	0,77	нечетные C ₂₅ -C ₃₃
Открытая часть Черного моря к югу от п-ова Крым	Донные осадки				
	10, 2017 г.	39	2,38	0,10	нечетные C ₂₅ -C ₃₁
	11, 2017 г.	36	3,12	0,20	нечетные C ₂₅ -C ₃₁
	12, 2017 г.	50	7,21	0,06	нечетные C ₂₅ -C ₃₁
	13, 2017 г.	44	8,19	0,10	нечетные C ₂₅ -C ₃₁
	14, 2017 г.	64	5,76	0,09	нечетные C ₂₅ -C ₃₁

*УВ в водах, мкг/л, в осадках, мкг/г сухого веса; **CPI= $\frac{\sum(C_{\text{нечетные}})}{\sum(C_{\text{четные}})}$;

L/H= $\frac{\sum(C_{10}-C_{24})}{\sum(C_{25}-C_{40})}$

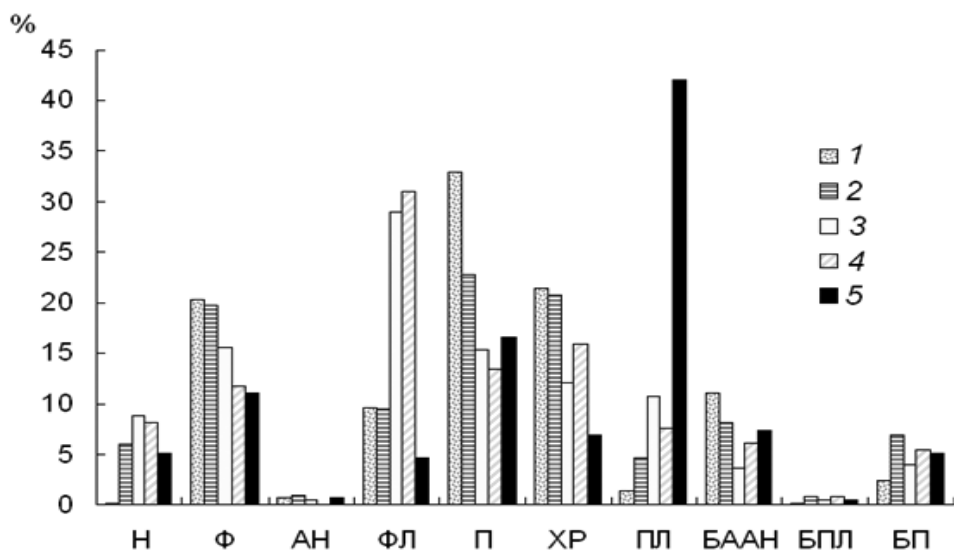


Рис. 9.1.10. Состав основных незамещенных ПАУ в донных осадках Геленджикской (1–3) и Голубой (4, 5) бухт. Расположение станций приведено на рис. 9.1.9.

Н – нафталин, Ф – фенантрен, АН – антрацен, ФЛ – флуорантен, П – пирен, ХР – хризен (ХР), ПЛ – перилен, БААН – бенз(а)антрацен, БПЛ – бенз(г,и,и)перилен, БП бенз(а)пирен.

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 в Голубой бухте (24,2 нг/г). Несмотря на сравнительно небольшую площадь Геленджикской и Голубой бухт состав ПАУ менялся в зависимости от местоположения станций (рис. 9.1.10). 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). В большинстве проб доминировал пирен, в среднем 20,2% от суммы ПАУ. Доля флуорантена, одного из наиболее стабильных полиаренов, также была значительна. 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 [Fernandes, Sicre, 1999; Tolosa et al., 2004]. В остальных пробах доля флуорантена была выше, чем пирена. Примечательно, что в осадке на ст. 1 Геленджикской бухты повышена доля метилнафталина относительно нафталина (Н/мН=0,09), что характерно для нефтяных полиаренов.

В осадках других станций 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 [Tolosa et al., 2004]. Преобладание антропогенных полиаренов над природными на ст. 1 сказывается также на сравнительно низкой для прибрежной зоны (1,3%) доле перилена. Максимальная доля перилена (42%), приурочена к осадкам ст. 5 в Голубой бухте (см. рис. 9.1.10).

Летом 2016 г. отбор проб донных осадков в Голубой и Геленджикской бухтах повторили. Эти осадки были представлены в основном песчанистыми фракциями с влажностью от 19 до 33% и концентрацией $C_{орг}$ 0,082–1,009%. Содержание УВ в осадках Геленджикской бухты изменялось от 8 до 144 мкг/г, в Голубой – от 9 до 12 мкг/г (рис. 9.1.11). При этом их концентрации в составе $C_{орг}$ достигали на прибрежных станциях в Геленджикской бухте 1,8–15,1%, то есть были значительно выше фоновых, что косвенно может свидетельствовать о нефтяном загрязнении донных осадков. Однако в составе алканов, как и ранее, доминировал в низкомолекулярной области $n-C_{17}$, а в высокомолекулярной – серия нечетных гомологов $C_{25}-C_{31}$, то есть преобладали биогенные природные соединения (см. рис. 9.1.8в)

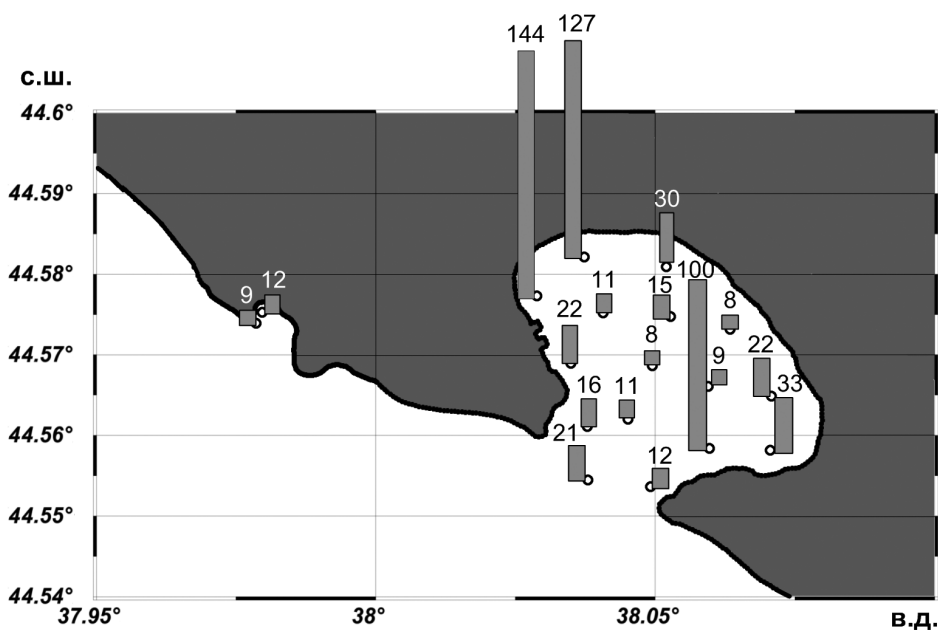


Рис. 9.1.11. Распределение концентраций УВ (столбцы и цифры над ними, мкг/г) в поверхностном слое донных осадков в Голубой и Геленджикской бухтах в 2016 г.

Феодосийский залив

В поверхностных водах в мае 2015 г. концентрации УВ в этом районе изменялись от 14 до 90 мкг/л, в среднем 35 мкг/л (см. табл. 9.1.1; рис. 9.1.12а). В мае 2016 г. содержание УВ увеличилось в среднем почти в 2 раза (64 мкг/л, см. табл. 9.1.1), превышая на многих станциях уровень ПДК. Высокие концентрации были отмечены у м. Чауда, в центральной части Феодосийского залива, в районе нефтебазы и рейдовых причалов в г. Феодосия и в открытой части моря у мыса Ильи (рис. 9.1.12б). В сентябре 2016 г. пространственное распределение УВ осталось прежним (рис. 9.1.12в), но концентрации незначительно снизились, что, скорее всего, связано с деструкцией УВ при повышении температуры воды [Израэль, Цыбань, 2009].

Несмотря на высокие концентрации УВ в 2015 и 2016 гг., состав алканов поверхностных вод только на ст. 3 у мыса Чауда характеризовался плавным распределением гомологов в низкомолекулярной области (см. табл. 9.1.3), что может соответствовать выветренным нефтяным УВ. Также на это указывает индекс нечетности $CPI \approx 1$ ($CPI = \sum C_{\text{нечетные}} / \sum C_{\text{четные}}$). 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 микробальное разложение алканов (рис. 9.1.13), скорее всего нефтяных. На этих станциях также отмечено повышенное относительное содержание УВ в составе липидов (до 70%).

В мае 2017 г. содержание УВ уменьшилось в среднем до фоновых значений для открытых морских акваторий – 18–20 мкг/л [Немировская, 2013] (рис. 9.1.12г). При этом концентрации УВ в поверхностных водах, так же, как и взвеси, оказались самыми низкими за весь период наблюдений. Связано это в основном с уменьшением поступления азовоморских вод в Феодосийский залив, что подтверждают спутниковые данные. Синхронно с уменьшением уровня УВ понизились концентрации хлорофилла и взвеси (см. табл. 9.1.1).

Латеральное распределение УВ в 2017 г. оказалось довольно постоянным, так как стандартное отклонение (5,1 мкг/л) составило всего 28,5% от средней величины, и 27% в составе липидов. Наиболее высокие концентрации приурочены к станциям в центральной части Феодосийской бухты, с наиболее высокой долей в составе липидов (46–51%). Однако и здесь их концентрации оказались значительно ниже ПДК для нефтяных УВ. Ранее в этом районе также наблюдалось повышенное содержание УВ (см. рис. 9.1.12) и хлорофилла, что может быть вызвано гидрологическими особенностями залива. В общих чертах распределение УВ повторяло латеральное распределение взвешенного органического углерода: $r(\text{УВ}-\text{взвесь}) = 0,53$.

При максимальной концентрации УВ. на ст. 9 (29,3 мкг/л) в низкомолекулярной области распределение алканов было плавным (см. рис. 9.1.13а), что характерно для выветренных нефтепродуктов.

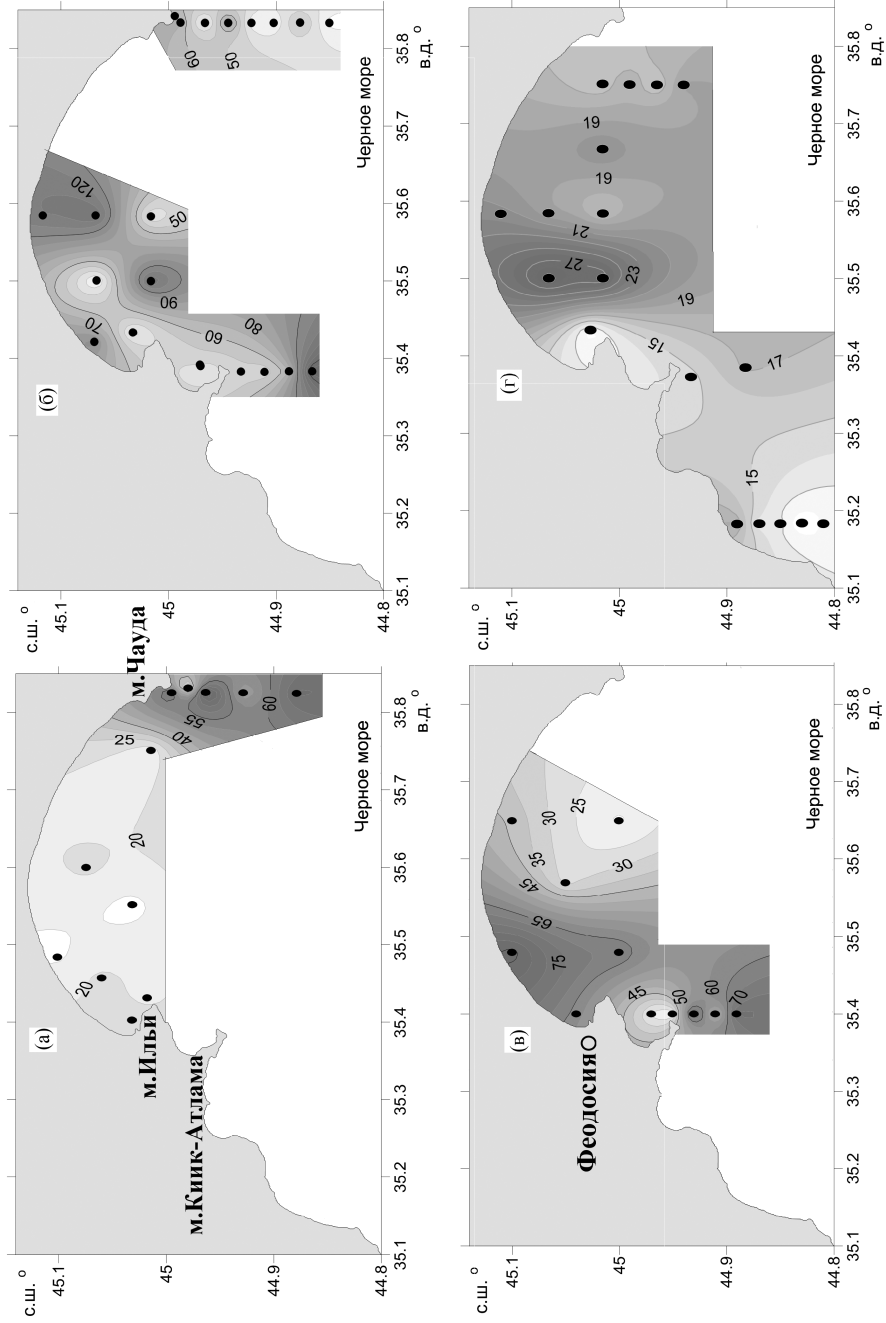


Рис. 9.1.12. Распределение концентраций УВ (мкг/л) в поверхностных водах Феодосийского залива: а – в мае 2015 г., б – в мае 2016 г., в – в сентябре 2016 г., г – в мае 2017 г.

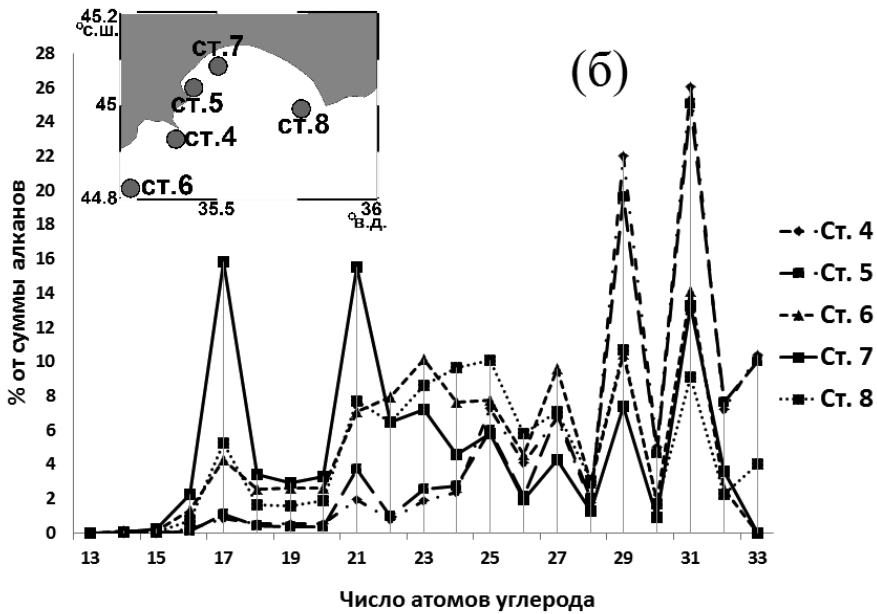
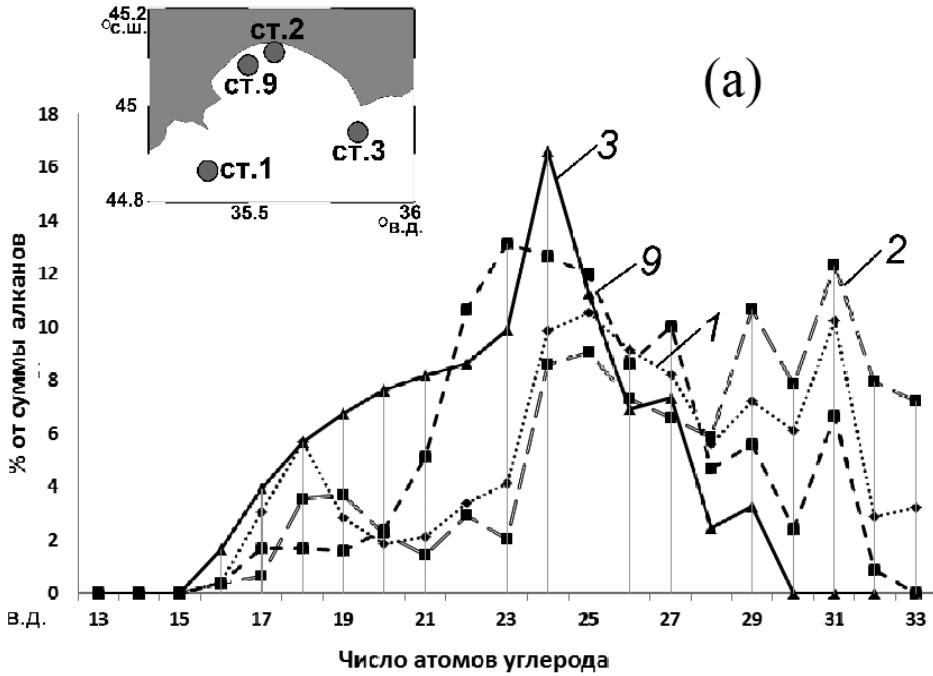


Рис. 9.13. Состав n-алканов, выделенных: а – из поверхностных вод, б – из донных осадков. На вставках – расположение станций.

Донные отложения в Феодосийском заливе в основном были представлены песчано-алевритовым илом. Высокие концентрации УВ были отмечены в районе порта Феодосия (рис. 9.1.14а) в осадках с повышенной долей илистой фракции (80 мкг/г в 2015 г; 56 мкг/г в 2016 г) (см. табл. 9.1.2). В песчано-ракушечных отложениях с малой сорбционной способностью у мыса Чауда концентрации УВ в 2015–2017 гг. изменялись в интервале 17–37 мкг/г, что превышает фоновый уровень для грубодисперсных осадков (10 мкг/г) [Качество..., 2016; Tolosa et al., 2004].

Состав алканов донных осадков имел бимодальное распределение гомологов (см. рис. 9.1.13б) с максимумами в низкомолекулярной области н-С₁₇ и н-С₂₁, имеющих автохтонное фитопланктонное и микробальное происхождение [Fernandes, Sicre, 2000; Tolosa et al., 2004]. В высокомолекулярной области преобладали нечетные терригенные гомологи н-С₂₅-С₃₁. Доминирование аллохтонных УВ приводит к тому, что в составе алканов донных осадков по сравнению с поверхностной взвесью уменьшается отношение Л/Н (до 0,1) и увеличиваются значения СРІ (до 3,8).

Содержание ПАУ в донных осадках Феодосийского залива изменялось от 6 до 348 нг/г, при этом более высокие концентрации установлены в районе порта и у мыса Чауда. В составе ПАУ доминировали хризен, флуорантен и пирен (рис. 9.1.15). Два последних полиарена образуются в основном в процессах горения, что указывает на загрязнение осадков пирогенными ПАУ. Это подтверждается также преобладанием пирена над периленом (П/ПЛ=4-6,6). Исключение установлено на станции, расположенной в центральной части залива, где отношение П/ПЛ=0,7. Максимальная концентрация нафталина (28%) на станции, расположенной у м. Чауда, может указывать на загрязнение осадков в этом районе нефтяными УВ [АМАР, 2007; Fernandes, Sicre, 1999; Tolosa et al., 2004].

Открытая часть моря

В июне 2015 г. на разрезе от Геленджикской бухты концентрации УВ в поверхностных водах были практически постоянными (в среднем 18 мкг/л, см. табл. 9.1.1). Существование корреляции между содержанием УВ и липидов ($r=0,94$, $n=18$) как в поверхностном слое, так и по всей толще воды указывает на высокую степень преобразования УВ. В алеврито-пелитовых осадках на этом разрезе содержание УВ было низким как в пересчете на сухую массу (10–18 мкг/г), так и в составе С_{орг} (0,13%, см. табл. 9.1.2), то есть так же, как и в воде, соответствовали фоновому уровню.

В ноябре 2015 г. к югу от Крымского п-ова концентрации УВ также практически не превышали фоновые: в поверхностных водах 9–21 мкг/л, в заиленных донных осадках 23–34 мкг/г (рис. 9.1.16; см. табл. 9.1.1). На природный генезис УВ в донных отложениях косвенно указывало низкое содержание УВ в составе С_{орг} (в среднем 0,09%).

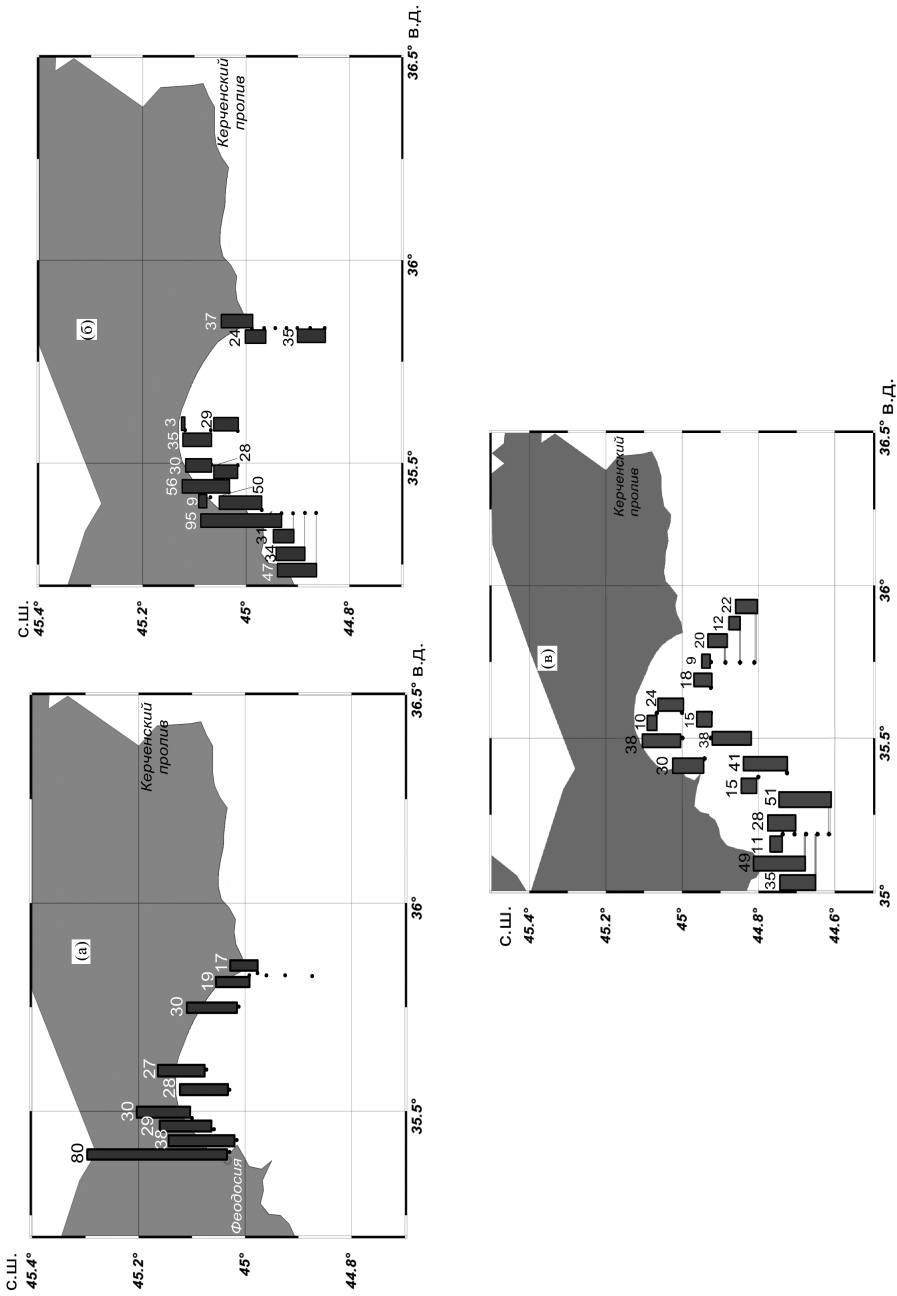


Рис. 9.14. Распределение концентраций УВ (мкг/г) в поверхностном слое донных осадков Феодосийского залива: а – май 2015 г., б – май 2016 г., в – май 2017 г.

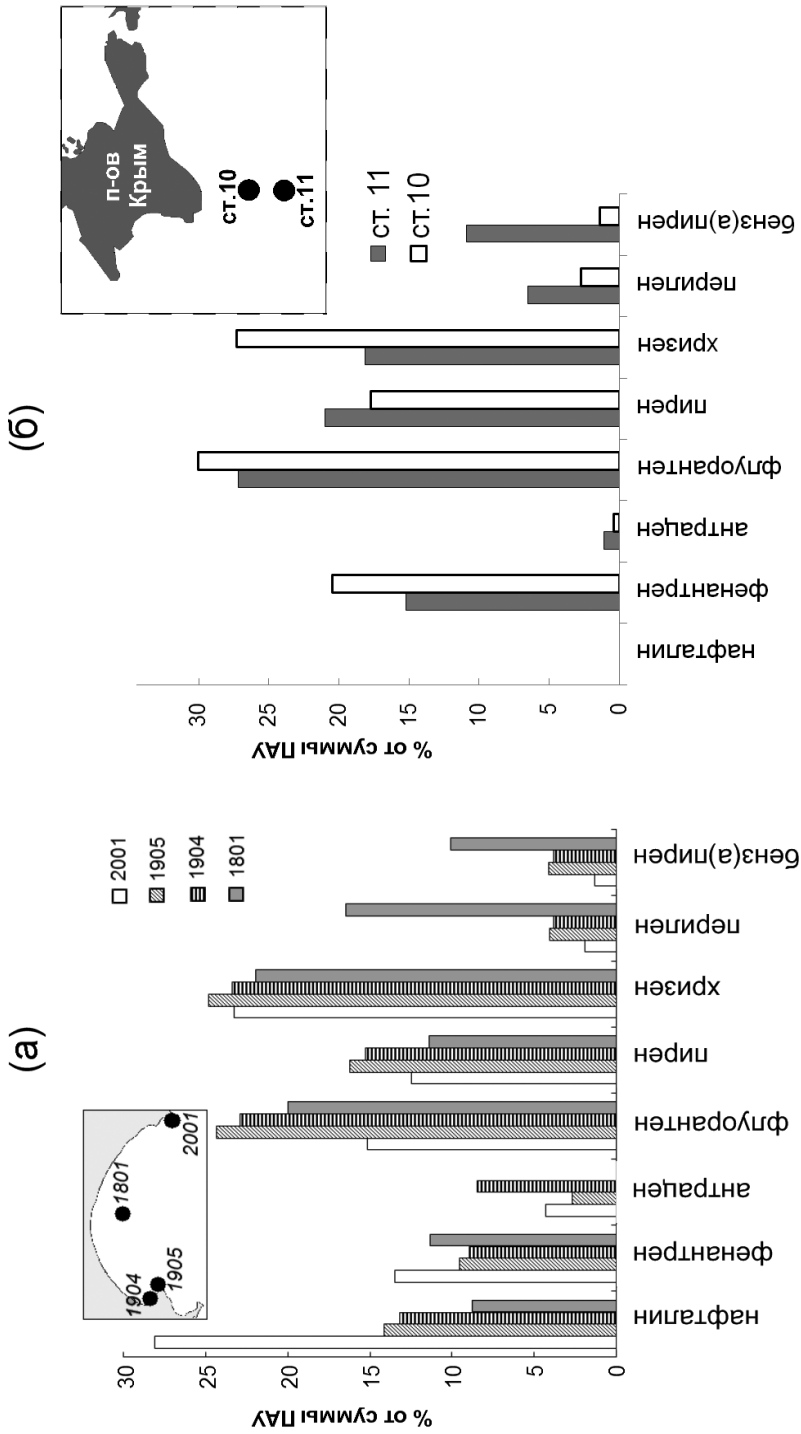


Рис. 9.1.5. Состав ПАУ донных осадков: а – Феодосийского залива, б – открытой части Черного моря.

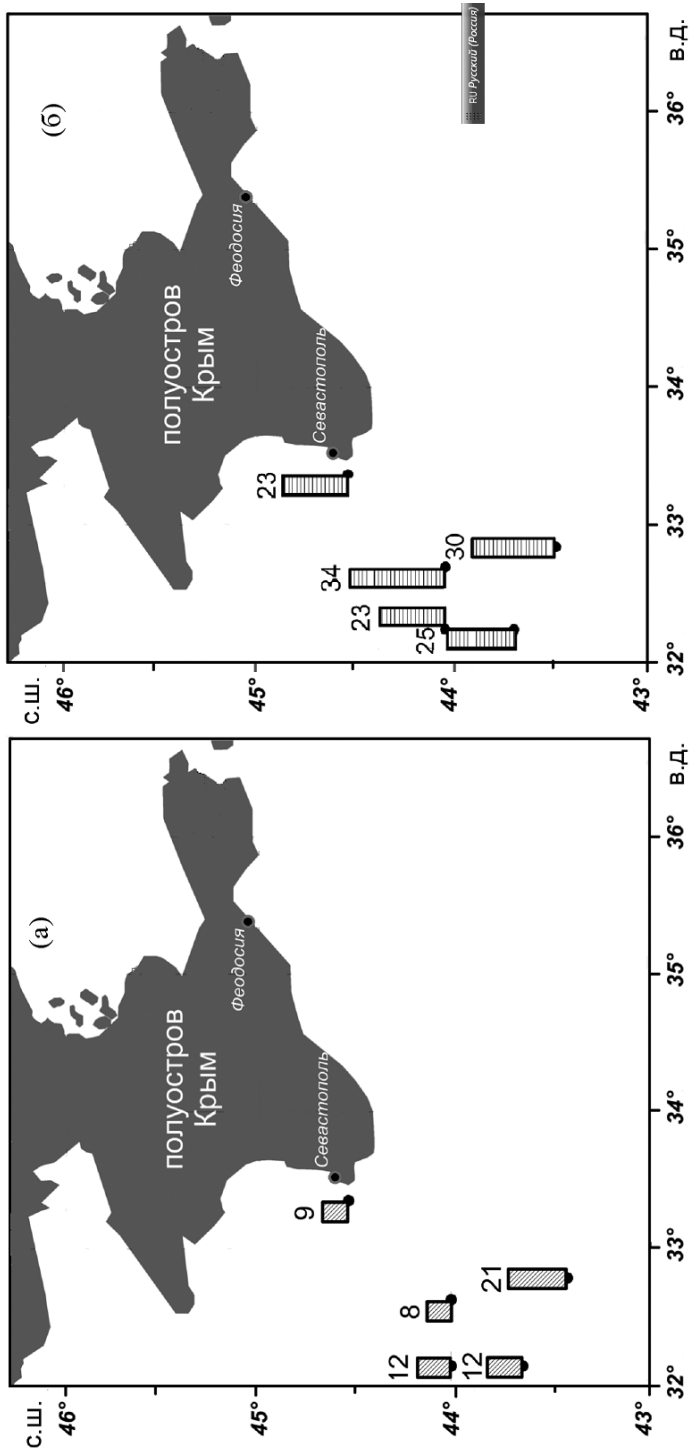


Рис. 9.1.16. Распределение концентраций УВ: а – в поверхностных водах (мкг/л), б – в донных осадках (мкг/г) открытых районов Черного моря в 2015 г. Концентрации – цифры над столбцами.

В декабре 2017 г. содержание УВ в илистых донных отложениях увеличилось примерно в 2 раза по сравнению с 2015 г. (в среднем с 39 мкг/г до 64 мкг/г), что совпадало с ростом концентраций $C_{\text{орг}}$ с 3,3 до 4,4% (см. табл. 9.1.2). Низкое содержание УВ в составе $C_{\text{орг}}$ (0,1–0,3%) и состав алканов, где доминировали нечетные высокомолекулярные гомологи высшей наземной растительности, указывало на природное алохтонное происхождение УВ (рис. 9.1.17). В составе ПАУ осадков (см. рис. 9.1.15б) отсутствовал нафталин, который разлагается в процессе седиментации [Tolosa et al., 2004]. Однако повышенная доля флуорантена, пирена и бенз(а)пирена может указывать на влияние на состав полиаренов продуктов пиролиза органического сырья.

Таким образом, несмотря на интенсивное судоходство в российском секторе Черного моря, только в отдельных районах содержание УВ в поверхностных водах достигало высоких концентраций и превышало ПДК для нефтяных УВ. Изменчивость концентраций УВ во взвеси поверхностных вод обусловлена как гидрологическими особенностями исследованных акваторий и изменением продуктивности вод, так и поступлениями нефтепродуктов, а также быстрой утилизацией органических соединений [Агацова, 2017; Ломакин и др., 2016]. Наиболее высокие концентрации наблюдались в 2013–2014 гг. в районе Большого Сочи в устье рек Мзымты и Битхи, и в 2015–2016 гг. – в Феодосийском заливе.

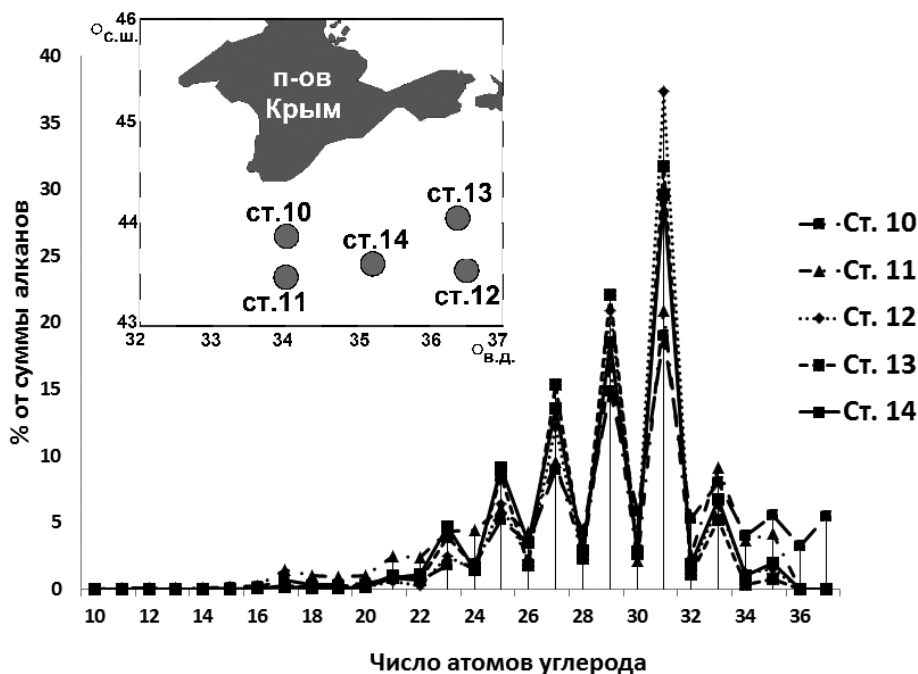


Рис. 9.1.17. Состав n-алканов донных осадков открытой части Черного моря в 2017 г.

Акватория, примыкающая к Большому Сочи, ранее считалась одной из наиболее загрязненных в российской части Черного моря [Wakeham, 1996; Readman et al., 2002]. Как показали наши данные, окончание строительства олимпийских объектов и проводимая рекреационная политика (в частности закрытие полигона отходов в устье р. Битхи), привели к снижению загрязнения в данном районе. Кроме того, при смешении речных вод с морскими происходит выпадение основного количества поступающих загрязнений. Проведение мониторинга установило также уменьшение в последние годы в акватории юго-западной оконечности Крымского п-ова нефтяного загрязнения морской воды [Миронов, Миронов, 2017].

Благодаря гидрофобным свойствам УВ рост их концентраций обычно наблюдается в районах с более высоким содержанием взвеси. В меньшей степени распределение УВ зависит от продукционных характеристик района [Немировская, 2013]. В связи с отсутствием крупных промышленных объектов на берегу в районе Геленджикской бухты, а также с удаленностью от основных судоходных путей на распределение УВ влияют в основном природные процессы. Низкая продуктивность этого района (концентрации хлорофилла меньше 1 мкг/л) обуславливает и низкое содержание УВ в поверхностных водах. Последнее совпадает с данными проводимого мониторинга, согласно которому курортные акватории Анапы и Геленджика значительно чище по сравнению с прибрежными районами Новороссийска и Туапсе, особенно в весенний период [Матишов и др., 2014].

В Феодосийском заливе на концентрации УВ значительное влияние оказывает поступление загрязненных вод из Керченского пролива, где расположены стоянки судов и площадки рейдовой перевалки нефти. Прямые измерения скорости течений, а также геострофические оценки указывают на существование в верхнем 15-метровом слое струйного вдольберегового течения западного направления, переносящего азовоморские воды в сторону Феодосийского залива [Ижицкий, Завьялов, 2017]. Ранее, в 2014–2015 гг., мониторинг состояния морских вод Керченского пролива на разрезе между портами Крым и Кавказ фиксировал ежемесячное превышение ПДК (до 28 ПДК!) в 47–49% случаях от общего количества определений [Качество..., 2016]. В линзах загрязненной воды из Керченского пролива обычно повышено содержание растворенного органического вещества, нефтепродуктов и взвеси [Ломакин и др., 2016]. Все это способствовало увеличению взвеси и концентраций УВ во взвеси в данной акватории, особенно в районе мыса Чауда, а в составе алканов в низкомолекулярной области на отдельных станциях выветренных нефтяных УВ. Однако наши исследования в этом районе установили, что межгодовая изменчивость содержания УВ обусловлена не только сезонным ходом стока азовоморских вод и динамическими процессами, но и снижением поступления нефтяного загрязнения из самого Керченского пролива, где, по-видимому, экологическим проблемам стали уделять больше внимания. Поэтому в последние годы наметилась тенденция снижения загрязненности черноморских вод [Качество..., 2016; Матишов и др., 2014], а также см. раздел 9.2.

По результатам мониторинга пролива из космоса была составлена интегральная карта обнаруженных загрязнений (фиг. 9.1.2, вклейка) [Иванов и др., 2017]. В первую очередь это пленочные загрязнения, связанные с интенсивным судовым трафиком, перевалкой нефтепродуктов и различных сыпучих грузов (сера, цемент, удобрения и т.д.) на якорных стоянках и рейдах № 471 и № 451, а также взмучивание донных осадков из-за строительных и дноуглубительных работ при прокладке магистрального газопровода Краснодарский край — Крым. Пленки нефтепродуктов также наблюдались в районе фарватера и главного судоходного канала.

Кроме того, анализ радиолокационных изображений и опубликованных данных о положении газовых факелов и грязевых вулканов на прикерченском участке шельфа Черного моря привел к заключению, что источником нефтепроявлений, наблюдаемых в этом месте на поверхности моря, может быть один из подводных грязевых вулканов [Шнюков и др., 2010]. Влияние этого источника еще предстоит выяснить.

Деградация нефтяных УВ происходит быстро [Израэль, Цыбань, 2009]. Только в Севастопольской бухте через бактериальное сообщество морской воды и донных осадков в год трансформируется 4,4 т и 0,02 т нефтяных углеводородов соответственно [Миронов, 2006]. Потенциально (по расчетным данным) зоопланктонное сообщество бухты может накапливать и переносить 15 т нефти в сутки.

Поэтому в Феодосийском заливе при концентрациях УВ, превышающих ПДК, согласно конфигурациям спектров и значениям молекулярных маркеров, алканы имели смешанный генезис: в низкомолекулярной области доминировали микробиальные, а в высокомолекулярной – нечетные терригенные гомологи $n-C_{25}-C_{31}$.

Количество УВ в донных осадках в значительной степени определяется их литологическим типом. Сорбция УВ донными осадками увеличивается при переходе к тонкодисперсным фракциям с высоким содержанием глинистых минералов. Поэтому тонкодисперсные илы, обогащенные ОВ, лучше аккумулируют УВ, по сравнению с песками.

При трансформации нефтяных УВ и в процессе седиментации роль низкомолекулярных алканов и аренов уменьшается и увеличивается содержание высокомолекулярных нечетных гомологов, обладающих большей устойчивостью. В результате величины $СР1$ в донных осадках значительно выше, чем во взвеси поверхностных вод. Интенсивные процессы, происходящие на границе вода–осадок, способствуют дальнейшей трансформации УВ и образованию микробиальных алканов, так как в небольших количествах нефтяные УВ могут способствовать образованию автохтонных органических соединений [Немировская, 2013]. Возможно, с этим связано повышение доли автохтонных УВ в осадках при небольших глубинах (см. рис. 9.1.13б). Схожий состав алканов установлен в донных отложениях прибрежных районов не только Черного моря, но и других морей [Немировская, 2013].

В открытой части Черного моря на больших глубинах (500–2200 м) в илистых осадках в составе УВ практически отсутствуют низкомолекулярные гомологи (до $n-C_{20}$, см. рис. 9.1.17), которые исчезают в процессе седиментации. В связи с тем,

что четные алканы разлагаются легче, чем нечетные, значения СРІ в донных осадках открытых районов моря возросли по сравнению с Феодосийским заливом и достигли величины 8,2.

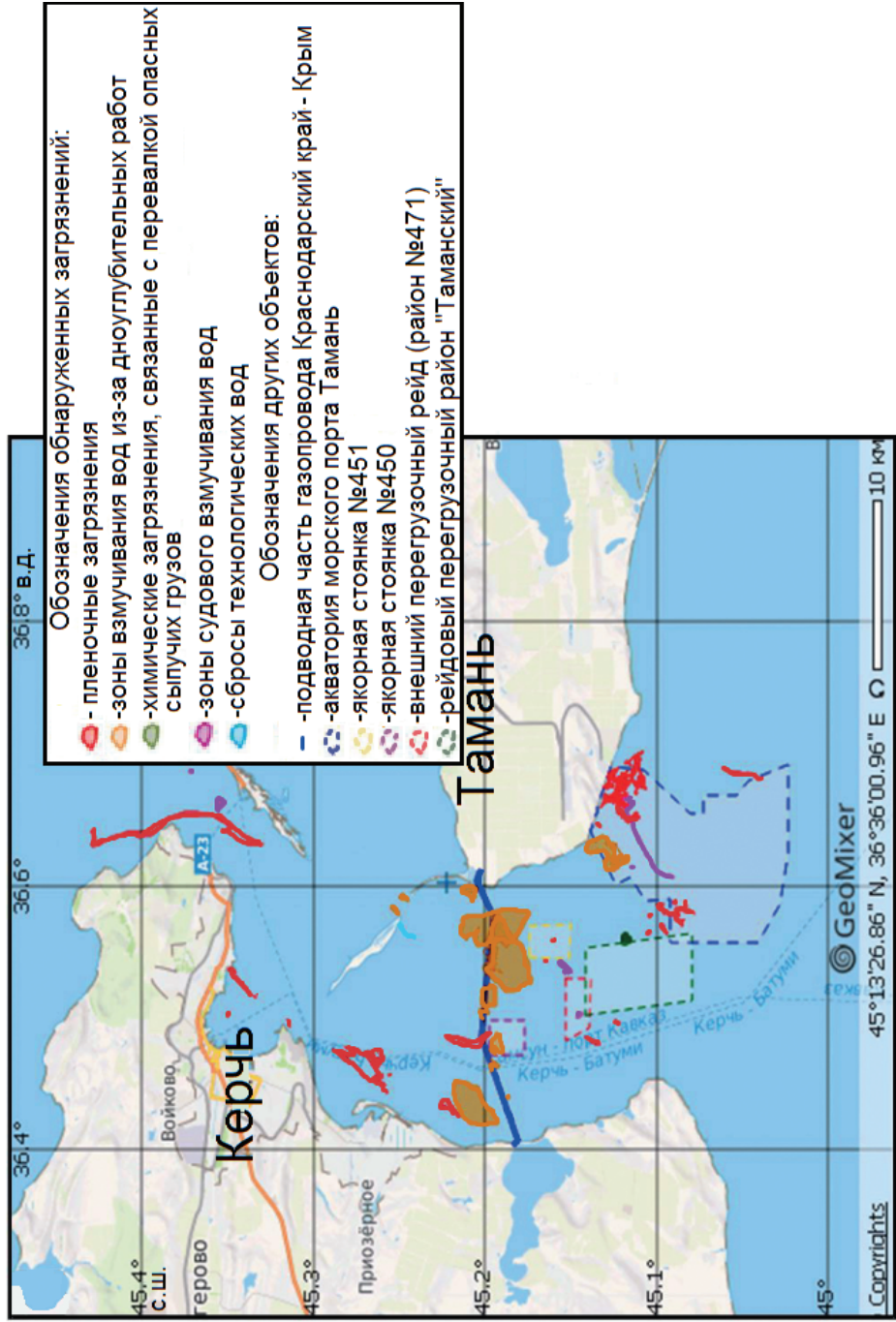
Загрязнение в большей степени сказывается на составе более устойчивого углеводородного класса – ПАУ, где были зафиксированы нефтяные и пирогенные полиарены. При этом содержание ПАУ в исследованных осадках оказалось довольно низким: до 348 нг/г в Феодосийском заливе и до 276 нг/г в открытой части Черного моря. Эти концентрации считаются фоновыми или незначительными [Monitoring..., 2011].

Заключение

В последние годы наметилась тенденция снижения нефтяного загрязнения. Даже в районе Большого Сочи и в Феодосийском заливе в воде и донных осадках определены фоновые концентрации УВ. Активно протекающие окислительные процессы в водной толще приводят к быстрому разложению нефтяных УВ, особенно алканов, поэтому в их составе установлены маркеры в основном биогенного происхождения. Поступающие нефтяные антропогенные соединения повышают уровень УВ в морской среде, создавая тем самым современный углеводородный фон.



Фиг. 9.1.1. Сводная карта нефтесодержащих судовых сбросов в Черном море, обнаруженных в результате анализа данных спутниковой радиолокации в 2009–2012 гг. [Митягина и др., 2015].



Фиг. 9.1.2. Плочные загрязнения в районе Керченского пролива [Иванов и др., 2017].