

**Немировская И.А., Коновалов Б.В., Завьялов П.О.,  
Онегина В.Д., Халиков И. С.**

(Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва; e-mail: nemir44@mail.ru)

**Загрязненность нефтью Российского сектора Черного моря**

**Nemirovskaya I.A., Konovalov B.V., Zavalov P.V.,**

**Onegina V.D., Khalikov I.S.**

(Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow)

**Oil pollution in the Russian Black Sea sector**

Ключевые слова: загрязнение, углеводороды (алифатические и полициклические ароматические), взвесь, донные осадки, Феодосия, Керчь, Туапсе

Результаты изучения углеводородов (УВ) в воде и донных осадках прибрежных районов российского сектора Черного моря установили, что к наиболее загрязненным районам относится порт Туапсе и район Керченского пролива.

Черное море по танкерным перевозкам нефти и нефтепродуктов (далее нефтепродуктов) занимает одно из главных мест в Мировом океане. Только через порт Новороссийск ежегодно переправляется 32 млн. т нефтепродуктов, а в ближайшие 10 лет объем перекачки с учетом увеличения экспорта каспийских месторождений может увеличиться втрое. С целью определения загрязненности нефтепродуктами российского сектора Черного моря проведено изучение алифатических углеводородов (УВ) и полициклические ароматических углеводородов (ПАУ) в 2015-2019 гг. во взвеси и в донных осадках в районе Керченского пролива (в том числе в Феодосийском заливе) и в районе Туапсе в сопоставлении с распределением взвеси,  $C_{орг}$  хлорофилла «а», липидов. Исследования проводили методами, используемыми при анализе нефтяных загрязняющих веществ: УВ – ИК-методом, состав алканов – методом газовой хроматографии, содержание и состав ПАУ – методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

В районе г. Туапсе в мае 2018 г. наиболее высокое содержание УВ установлено в порту (275 мкг/л, 17 мкг/мг взвеси). Однако на станции, расположенной на выходе из порта, концентрация УВ составила уже 41 мкг/л, а на мористых станциях – 16 мкг/л (рис. 1а). Высокое содержание УВ в составе липидов (82%) и в составе  $C_{орг}$  (40%), а также состав алканов свидетельствовали на загрязнение поверхностных вод в района порта нефтью. Здесь наблюдалось плавное распределение гомологов (значения СРІ колебались в интервале 1.1–1.25), характерное для нефтяных УВ. Небольшой пик  $n-C_{17}$  в поверхностных водах указывало на вклад фитопланктона.

В пробах, отобранных в районе пос. Головинка концентрации УВ были ниже: 19–63 мкг/л, в среднем 36 мкг/л; наиболее высокое содержание

наблюдалось на станциях, наиболее приближенных к устью реки. Еще ниже содержание УВ в районе пос. Лазаревское: 16–32 мкг/л, в среднем 25 мкг/л, а в реках Псеуапсе и Шахе – в среднем 20 мкг/л.

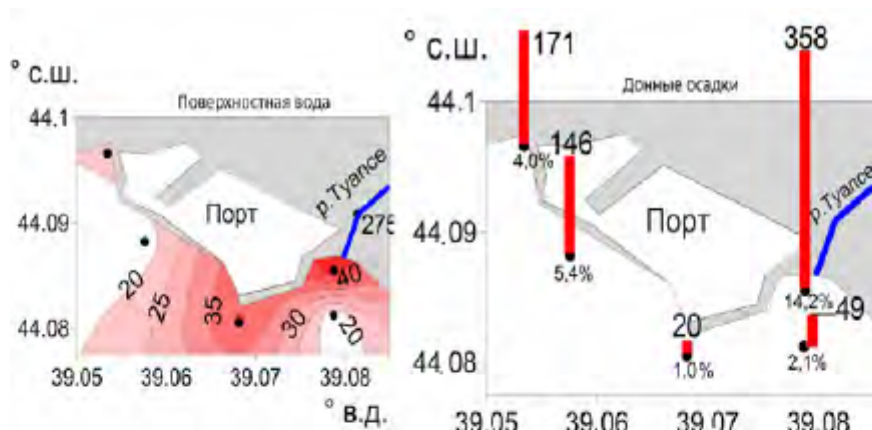


Рисунок 1. Содержание УВ: (а) – в поверхностных водах (мкг/л); б – в донных осадках (мкг/г, над столбцами) и в составе  $C_{орг}$  (под столбцами) в районе порта Туапсе в мае–июне 2018 г.

В песчанистых донных осадках в районе Туапсе (рис. 1б) концентрации УВ изменялись от 20 до 358 мкг/г. Максимальная величина была установлена также на станции в районе порта, а при выходе из порта их концентрации уменьшались до 20 мкг/г. При этом распределение гомологов указывало на их природное происхождение, так как в низкомолекулярной области доминировали алканы фитопланктона и микробальные, а в высокомолекулярной – серия нечетных терригенных гомологов  $n-C_{25}$ – $n-C_{35}$ .

Содержание ПАУ в донных осадках этого района изменялось от 78 до 282 нг/г. В их составе повышена доля метилированных гомологов нафталинов (Н, МеН), содержание которых составляло 12–14% от суммы, что указывает на нефтяной состав аренов в осадках. Влияние пирогенных поступлений также значительно, так как отношение флуорантен/флуорантен+пирен (ФЛ/ФЛ+П) колебалось от 0.53 до 0.60.

В Феодосийском заливе многолетние исследования показали, что в 2015 и 2016 гг. наблюдались повышенные концентрации УВ в поверхностных водах (94–450 мкг/мг взвеси). Зимой 2016 г. начались работы по погружению свай для строительства Керченского моста. Все это способствовало увеличению взвеси и концентраций УВ во взвеси, 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 ( $n=9$ ). К 2017 г. произошло

снижение концентраций УВ до фоновых уровней, а в составе взвеси – до 14–52 мкг/мг. Примечательно, что донные осадки Феодосийского залива в 2017 г. также отличались наиболее низкими концентрациями УВ за все три года исследований. 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 не только сезонным ходом стока из Азовского моря и динамическими процессами, но и снижением поступления нефтяного загрязнения из Керченского пролива.

В апреле 2019 г. были проведены исследования не только в Феодосийском заливе, но и непосредственно в Керченском проливе (рис. 2а). Максимальные величины концентраций УВ установлены на разрезе станций от мыса Такил (до 148 мкг/л), где максимальна также дисперсность данных ( $\sigma - 44$  мкг/л). Повышенное содержание УВ также присуще водам на разрезе от м. Чауда – 103 мкг/л ( $\sigma=18$  мкг/л). Столь высокие концентрации УВ во взвеси этого района обусловлены повышенными концентрациями самой взвеси во время паводка: 0.51–3.21, в среднем 1.39 мг/л. Наблюдалась связь между концентрациями УВ и взвеси  $r=0.59$  и между  $C_{орг}$  и УВ –  $r=0.60$ , что может свидетельствовать о степени трансформации УВ.

Донные осадки этого района, представлены в основном песчанистыми отложениями с влажностью в среднем 37 (22.9–60.9) % и содержанием  $C_{орг}$  в среднем 0.489 (0.062–1.072) %. Концентрации УВ (в среднем 25, интервал –12–65 мкг/г) оказались выше их фоновых значений, которые в илистых осадках составляют 50 мкг/г, а в песчанистых –10 мкг/г. При этом наиболее высокое содержание УВ в составе  $C_{орг}$  установлено на станциях у мыса Чауда (2.5%) и у мыса Опук (3.7%). Однако в составе алканов здесь доминировали терригенные высокомолекулярные нечетные гомологи.

Концентрации ПАУ на разрезах в донных осадках изменялись в большом интервале: 1.2–630.9 нг/г (в 525 раз). Столь большой разброс данных обусловлен не только гранулометрическим типом осадков, но в большей степени потоком полиаренов из атмосферы и с нефтяным загрязнением. В противоположность алифатическим УВ максимальная концентрация ПАУ, так же, как повышенная доля нафталинов (40–68%), маркирующих нефтяные УВ, установлена в осадках на разрезе через Керченский пролив и у мыса Чауда (14%) (рис.2б).

Отношение ФЛ/ФЛ+П изменялось от 0.58 до 0.72. В донных осадках вблизи источников горения доля пирена обычно выше, чем флуорантена. При выпадении антропогенных аэрозолей вблизи мест формирования соотношение в них молекулярных масс в составе ПАУ сохраняется. Флуорантен, как наиболее стабильный из идентифицированных полиаренов, доминирует во многих водных объектах даже в районах, удаленных от источников загрязнения. Поэтому рост концентраций флуорантена может

указывать на степень трансформации ПАУ. В исследованных донных осадках содержание флуорантена выше, чем пирена, что свидетельствует на поступление в осадки уже трансформированных продуктов сгорания топлива.

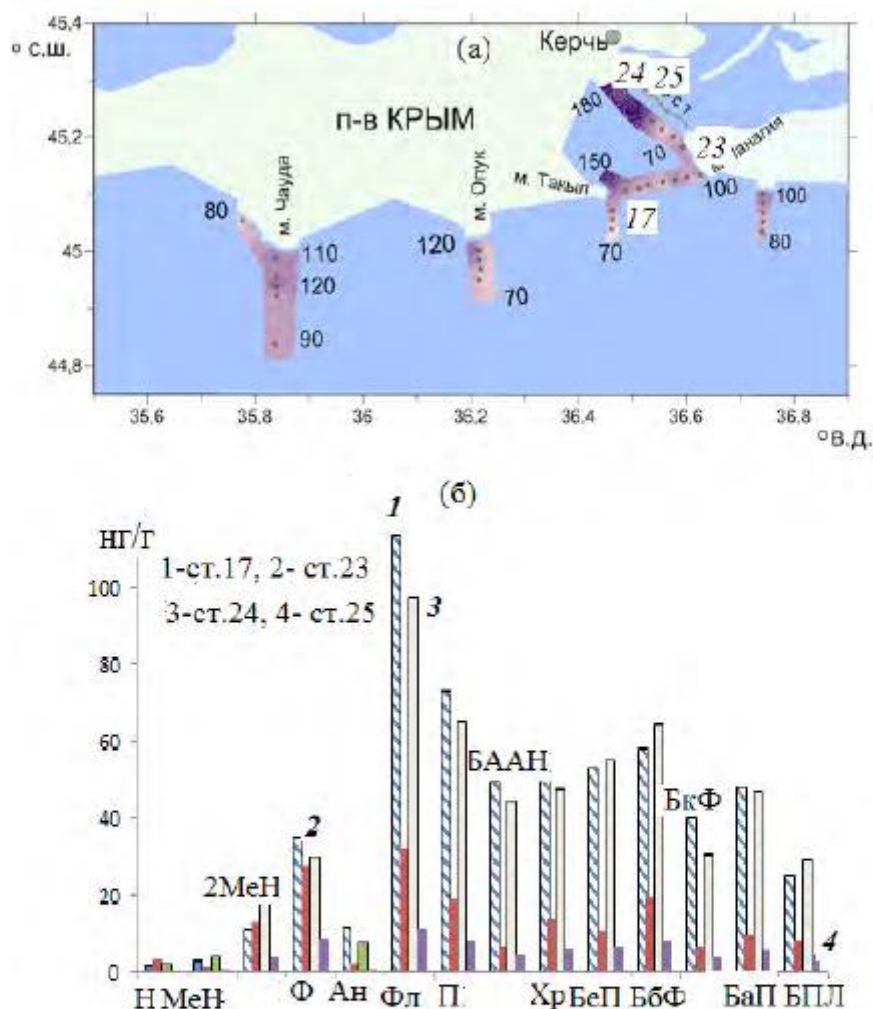


Рисунок 2. Распределение концентраций УВ в поверхностных водах (а) и состав ПАУ в донных осадках на отдельных станциях (б) в апреле 2019 г. Местоположение станций приведено курсивом на рис. 2а. Н-нафталин, МеН –метилнафталин, 2МеН–2-метилнафталин, Ф–фенантрен, Ан–антрацен, Фл–флуорантен, П–пирен, БААН–бензаантрацен, Хр–хризен, БеП–бенз(е)пирен, БбФ–бенз(б)флуорантен, БкФ–бенз(к)флуорантен, БаП–бенз(а)пирен, БПл–бензперилен

Таким образом, аккумуляция загрязняющих веществ происходила в районе порта Туапсе и разрезах, пересекающих Керченский пролив и у мыса Чауда в Феодосийском заливе, особенно весной, когда в морские воды попадают загрязнения, накопленные за зиму. Их влияние в большей степени проявляется в составе более устойчивого углеводородного класса – ПАУ. При этом маркеры указывали на преимущественно нефтяное происхождение полиаренов. Это связано с поступлением загрязненных вод из Керченского пролива. Прямые измерения скорости течений, а также геострофические оценки указывали на существование в верхнем 15-метровом слое струйного вдольберегового течения западного направления, переносящего азовоморские воды в сторону Феодосийского залива. В линзах загрязненной воды из Керченского пролива обычно повышено содержание растворенного органического вещества, нефтепродуктов и взвеси. Мониторинг пролива из космоса обнаружил пленочные загрязнения, связанные с интенсивным судовым трафиком, перевалкой нефтепродуктов и различных сыпучих грузов на якорных стоянках и рейдах судов. Пленки нефтепродуктов также наблюдались в районе фарватера и главного судоходного канала.

Но уже с удалением от этих «горячих точек» резко уменьшались концентрации и изменялся состав УВ, что наблюдалось в районе «Большого Сочи» после окончания строительства олимпийских объектов, так как деградация нефтяных УВ происходит быстро.

*Исследования проводили в рамках государственного задания (тема № 0149-2019-0007) и при поддержке РФФИ (проект 18-05-80049).*

The results of the study of hydrocarbons in water and sediments of the coastal regions of the Russian sector of the Black Sea showed that the Tuapse and Kerch Strait were the most polluted with oil.