

Особенности распределения углеводов в донных отложениях Стрелецкой бухты (Черное море)

Е. А. Тихонова¹, К. И. Гуров^{2, ✉}, О. В. Соловьёва¹

¹ Институт биологии южных морей имени А. О. Ковалевского РАН, Севастополь, Россия

² Морской гидрофизический институт РАН, Севастополь, Россия

✉ gurovki@gmail.com

Поступила в редакцию 09.01.2023; одобрена после рецензирования 24.05.2023;
принята к публикации 05.07.2023.

Аннотация

Цель. Цель исследования – выявление особенностей пространственного и вертикального распределения углеводов в донных отложениях и оценка вероятных источников их поступления в прибрежную портовую акваторию (на примере Стрелецкой бухты).

Методы и результаты. Пробы поверхностного слоя донных отложений (5 станций пробоотбора) и колонки морских осадков (2 колонки) были отобраны в июле 2021 г. во время совместной экспедиции отдела морской санитарной гидробиологии ФИЦ ИнБЮМ и отдела биогеохимии моря ФИЦ МГИ в рамках многолетнего мониторинга севавтопольских бухт. Изучены особенности пространственного распределения в поверхностном слое осадка (0–5 см), а также проанализированы профили вертикального распределения геохимических характеристик донных отложений, углеводов, n-алканов и отдельных диагностических индексов (маркеров). Проанализирована история накопления углеводов на протяжении полувекковой деятельности человека, проведена оценка антропогенной нагрузки на акваторию бухты.

Выводы. Состав донных отложений Стрелецкой бухты способствует накоплению углеводов: повсеместно встречаются алевроито-пелитовые илы повышенной натуральной влажности, а среднее содержание органического углерода в поверхностном слое (5,1%) и в толще донных отложений (5,3%) значительно выше, чем в других акваториях Севастопольского региона (1,2–3,7%). Концентрации углеводов в донных осадках колебались в пределах 328–2175 мг/кг при среднем значении 1160 мг/кг, что превышает уровни загрязнения во многих портовых акваториях Черного моря. Концентрации исследуемых веществ увеличиваются от вершины бухты к ее кутовой части. Состав n-алканов и характер хроматограмм указывают на смешанное происхождение углеводов с преобладанием аллохтонных (поступающих с суши) соединений, а также на присутствие n-алканов автохтонного и нефтяного происхождения. Согласно полученным данным о хронологии накопления углеводов, максимальная антропогенная нагрузка на бухту приходилась в периоды 1967–1973 и 1985–1991 гг. Это годы интенсивного экономического развития города и роста численности населения микрорайона, прилегающего к исследуемой акватории Стрелецкой бухты. В последние годы интенсивность накопления углеводов снижается, при этом признаки нефтяного загрязнения по-прежнему присутствуют.

Ключевые слова: донные отложения, углеводы, n-алканы, маркеры, Стрелецкая бухта, Черное море

Благодарности: работа выполнена в рамках тем государственных заданий: ФИЦ ИнБЮМ «Молекулярно-биологические и биогеохимические основы гомеостаза морских экосистем» (№ 121031500515-8); ФГБУН ФИЦ МГИ «Комплексные междисциплинарные исследования океанологических процессов, определяющих функционирование и эволюцию экосистем прибрежных зон Черного и Азовского морей» (FNNN-2021-0005).

© Тихонова Е. А., Гуров К. И., Соловьёва О. В., 2023

Для цитирования: Тихонова Е. А., Гуров К. И., Соловьёва О. В. Особенности распределения углеводородов в донных отложениях Стрелецкой бухты (Черное море) // Морской гидрофизический журнал. 2023. Т. 39, № 5. С. 671–691. EDN WOSDOE.

Original article

Features of Distribution of Hydrocarbons in Bottom Sediments of the Streletskaaya Bay (Black Sea)

E. A. Tikhonova¹, K. I. Gurov², ✉, O. V. Soloveva¹

¹ A. O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas, Russian Academy of Sciences, Sevastopol, Russia

² Marine Hydrophysical Institute, Russian Academy of Sciences, Sevastopol, Russia
✉ gurovki@gmail.com

Abstract

Purpose. The purpose of the study is to identify the features of spatial and vertical distribution of hydrocarbons in the bottom sediments and to assess the likely sources of their ingoing to the port coastal water area (at the example of the Streletskaaya Bay).

Methods and Results. The samples of the bottom sediments surface layer (5 sampling stations) and the columns of marine sediments (2 columns) were taken during the joint expedition of the Department of Marine Sanitary Hydrobiology (FRC IBSS) and the Department of Marine Biogeochemistry (FRC MHI) in July 2021 as a part of a long-term monitoring of the Sevastopol bays. The features of spatial distribution in the sediment surface layer (0–5 cm), the profiles of vertical distribution of the geochemical characteristics of bottom sediments, hydrocarbons and n-alkanes, and the individual diagnostic indices (markers) were analyzed. The history of hydrocarbon accumulation resulted from the 50-year long human activity was considered, and the anthropogenic load on the bay water area was assessed.

Conclusions. The bottom sediments composition of the Streletskaaya Bay promotes the accumulation of hydrocarbons: the aleurite-pelitic silts of high natural humidity are ubiquitous, and the organic carbon average contents in the surface layer (5.1%) and in the bottom sediments thickness (5.3%) significantly exceed the values typical of the other water areas in the Sevastopol region (1.2–3.7%). The hydrocarbon concentrations in bottom sediments ranged from 328 to 2175 mg/kg (the average value is 1160 mg/kg), that exceeds the pollution levels in many port areas of the Black Sea. The concentrations of the studied substances increase from the top of the bay to its apex. The composition of n-alkanes and the nature of chromatograms indicate a mixed origin of hydrocarbons at the dominating allochthonous (incoming from land) compounds, and also the presence of n-alkanes of the autochthonous and petroleum origin. Based on the data resulted from the chronology of hydrocarbon accumulation, the maximum anthropogenic loads on the bay fell on the periods 1967–1973 and 1985–1991. These were the years of intensive economic development of the city and the population growth in the sub-district adjacent to the studied water area in the Streletskaaya Bay. In recent years, the intensity of hydrocarbon accumulation has been decreasing, but the signs of oil pollution are still present.

Keywords: bottom sediments, hydrocarbons, n-alkanes, markers, Streletskaaya Bay, Black Sea

Acknowledgments: The study was carried out within the framework of the themes of state assignments: FRC IBSS – “Molismological and biogeochemical foundations of the marine ecosystems homeostasis” (No. 121031500515-8) and FSBSI FRC MHI – “Complex interdisciplinary studies of oceanologic processes which determine functioning and evolution of the ecosystems in the coastal zones of the Black Sea and the Sea of Azov” (FNNN-2021-0005).

For citation: Tikhonova, E.A., Gurov, K.I. and Soloveva, O.V., 2023. Features of Distribution of Hydrocarbons in Bottom Sediments of the Streletskaaya Bay (Black Sea). *Physical Oceanography*, 30(5), pp. 632-651.

Введение

Известно, что морские экосистемы бухт Севастопольского региона являются зонами хронического загрязнения [1–4]. Согласно результатам исследований, представленным в работе [1], одним из характерных примеров акватории, подверженной продолжительной антропогенной нагрузке, является Стрелецкая бухта, которая по уровню загрязнения донных отложений (ДО) нефтяными углеводородами в регионе уступает только Севастопольской и Южной бухтам [2–4]. Если сокращение функционирования военно-морской базы и привело к достоверному снижению количества нефтяных углеводородов (НУВ) в донных отложениях [1], то увеличение темпов городской застройки, сопровождающееся поступлением неочищенных канализационных и ливневых стоков, влечет за собой поступление органических веществ, в том числе нефтяного происхождения, в воду и донные отложения бухты [1].

Донные отложения сорбируют углеводороды (УВ), что влияет на жизнедеятельность обитателей дна и является индикатором состояния акватории. Кроме того, ДО также могут служить источником вторичного загрязнения вод, поэтому мониторинг их состояния очень важен. Загрязненность углеводородами зависит от сорбционной способности ДО, которая обусловлена их химическим, минералогическим и механическим составом. Так как ДО способны накапливать УВ, важно изучать концентрации исследуемых веществ во временном масштабе, чтобы понять интенсивность загрязнения, его динамику, а также найти связи между загрязнением и антропогенной активностью в портовой акватории.

Поэтому загрязнение водной среды и ДО нефтью и нефтепродуктами является одной из наиболее важных экологических проблем для портовых акваторий г. Севастополя и систематически исследуется отделом морской санитарной гидробиологии ФИЦ ИнБЮМ с 1973 г. [1–7]. В акватории Стрелецкой бухты ранее уже проводились оценки динамики загрязнения ДО за многолетний период 1985–2009 гг. [7] и за период 2003–2015 гг. по концентрациям хлороформ-экстрагируемых веществ (ХЭВ) и НУВ [1]. Выявлено достоверное снижение концентраций НУВ в донных отложениях в 2003–2015 г., для ХЭВ подобная тенденция отсутствовала. В среднем по бухте концентрация ХЭВ в 2015 г. составляла 9750 мг/кг, НУВ – 3600 мг/кг. Установлено, что исследованные группы веществ распределены по бухте неравномерно: повышенное содержание как ХЭВ, так и НУВ отмечено в вершине и центральной части акватории, умеренное – на выходе из нее [1, 7]. Для сравнения: концентрации УВ в ДО открытой части Черного моря к югу от Крымского п-ова в 2017 г. достигали 64 мг/кг [8], а в отложениях прибрежных районов изменялись в диапазоне 93–590 мг/кг у побережья Крыма и 53–270 мг/кг – у побережья Кавказа [9].

В водной среде значительную часть УВ составляют алифатические углеводороды (АУВ), в частности n-алканы, состав которых (несмотря на их долю < 10% от АУВ) определяет происхождение УВ. В научной литературе им уделяется значительное внимание [10–12]. Они поступают как из петрогенных, так и из биогенных источников [13, 14]. Петрогенные АУВ связаны с загрязнением, они попадают в акватории при разливах нефти и нефтепродуктов,

а также при просачивании из толщи донных осадков ¹. Биогенные АУВ присутствуют в водных объектах в результате жизнедеятельности и посмертной деградации животных и растительных организмов на современном этапе. Таким образом, n-алканы могут быть использованы в качестве молекулярных индикаторов для оценки потенциальных источников и механизмов трансформации органического вещества в водоемах [15].

Несмотря на многолетние мониторинговые исследования концентраций НУВ в донных отложениях Стрелецкой бухты, состав АУВ, представляющий собой источник информации о ходе процессов миграции, трансформации и накопления органических веществ в данной акватории, ранее не исследовался. Работы, выполненные по определению содержания отдельных классов органических соединений, относились только к поверхностному слою отложений (0–5 см), а данные последних публикаций по указанной акватории ограничиваются 2015 г. Кроме того, в представленных работах совершенно не исследовались особенности вертикального распределения УВ в толще осадков, их взаимосвязь с геохимическими характеристиками донных отложений и вероятные пути поступления, что является источником информации о хронологии развития исследуемых процессов.

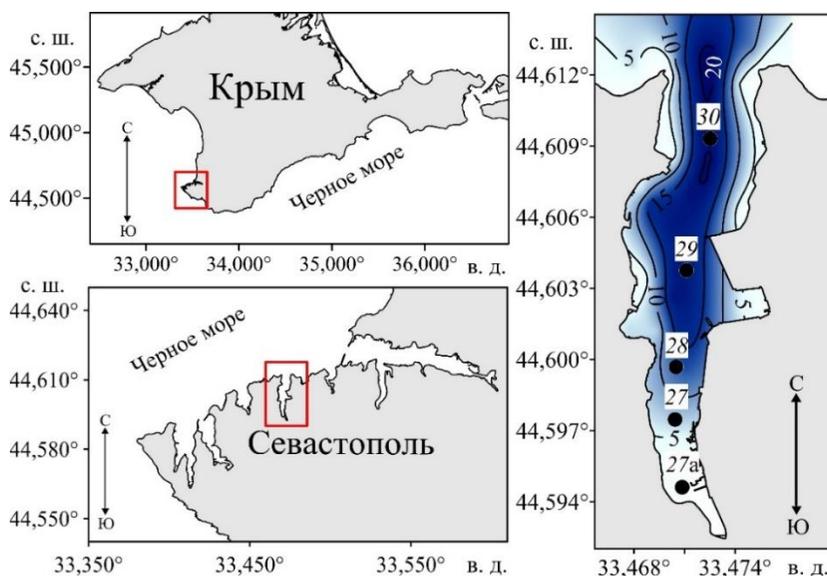
Цель исследования – выявление особенностей пространственного и вертикального распределения УВ в ДО и оценка вероятных источников их поступления в прибрежную портовую акваторию (на примере Стрелецкой бухты).

Характеристика района исследований

Стрелецкая бухта находится на северном побережье Гераклеийского п-ова (рис. 1). Ее протяженность составляет 2,2 км, максимальная ширина – 630 м, ширина на выходе – 420 м, глубина при входе в бухту – 20 м, глубина у вершины бухты – 2 м [16]. Берега бухты высокие, имеют каменистые отмели.

Согласно данным [17], в акваторию Стрелецкой бухты поступают неочищенные сточные воды от двух хозяйственно-бытовых выпусков. В соответствии со схемой ливневой канализации Севастополя (<https://docs.cntd.ru>), в непосредственной близости от акватории бухты проходят две такие линии (ул. Степаняна и пр. Гагарина). Начальные и конечные точки канализаций не указаны, однако их воды впадают в акваторию бухты. По некоторым данным (<https://sevastopol.su>, <https://primechaniya.ru>), коттеджные дома не подключены к центральной сети канализации. На территории бухты располагается лодочная пристань, 91-й судоремонтный завод, территория густо застроена коттеджными и многоквартирными домами. Антропогенная нагрузка на бухту в последнее десятилетие увеличилась в результате массовой застройки (часто без системы центрального канализования), активизации автомобильного движения вдоль берега бухты и развития маломерного судоходства.

¹ Assessment 2007: Oil and gas activities in the Arctic – effects and potential effects. Oslo : AMAP, 2010. Vol. 2. Chapter 4 : Sources, inputs and concentrations of petroleum hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons, and other contaminants related to oil and gas activities in the Arctic. P. 4_1–4_85.



Р и с. 1. Карта-схема станций отбора проб донных отложений в Стрелецкой бухте (акватория г. Севастополя) летом 2021 г.

Fig. 1. Schematic map of the bottom sediment sampling stations in the Streletskaia Bay (Sevastopol water area) in summer, 2021

Материал и методы исследования

Пробы донных отложений отбирали в летний период 2021 г. дночерпателем Петерсона с площадью захвата $0,038 \text{ м}^2$ по ранее утвержденной схеме станций (в ходе совместной экспедиции отдела морской санитарной гидробиологии ФИЦ ИнБЮМ и отдела биогеохимии моря ФИЦ МГИ в рамках многолетнего мониторинга севастопольских бухт; нумерация станций сохранена, рис. 1). Донные отложения помещали в герметичные пакеты, маркировали и в холодильном оборудовании доставляли в лабораторию.

Для изучения вертикального распределения УВ донные отложения отбирали трубкой из оргстекла с вакуумным затвором. В лаборатории колонку грунта разделяли на слои по 2 см с помощью экструдера и кольца из акрила. В дальнейшем осадки высушивали до воздушно-сухого состояния, растирали в ступе и часть пробы просеивали через сита с диаметром ячеек 0,25 мм.

Гранулометрический состав донных отложений определяли комбинированным методом декантации и просеивания. Алеврито-пелитовая фракция ($\leq 0,05 \text{ мм}$) отделялась методом мокрого просеивания с последующим определением сухой массы гравиметрически. Крупнозернистые фракции ($> 0,05 \text{ мм}$) разделялись ситовым методом сухого просеивания с использованием стандартных сит (ГОСТ 12536-2014). Содержание $C_{\text{орг}}$ и $C_{\text{карб}}$ определялось кулонометрически на экспресс-анализаторе АН-7529 по методике, адаптированной для морских донных отложений [18, 19]. Среднеквадратическое отклонение для проб с содержанием $C_{\text{орг}} < 0,5\%$ составило 0,03%, с содержанием $C_{\text{орг}} > 1,5\%$ – 0,08%; подобное отклонение для проб с содержанием $C_{\text{карб}} < 0,6\%$ составило 0,07%, для проб с содержанием $C_{\text{карб}} > 8\%$ – 0,09% [19].

Определение концентраций УВ и н-алканов проводили на базе ЦКП «Спектрометрия и хроматография» ФИЦ ИнБЮМ. Высушенный и просеянный образец в количестве 1–2 г экстрагировали в 150 мл н-гексана в аппарате Сокслета в течение одного часа. Полученный экстракт очищали на стеклянной колонке, заполненной оксидом алюминия, для удаления полярных соединений. Полученный экстракт концентрировали до 1 мл.

Аликвотную часть сконцентрированного экстракта вводили микрошприцем в нагретый до 250°C испаритель газового хроматографа «Кристалл 5000.2» с пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Разделение УВ осуществляли на капиллярной колонке *TR-IMS* длиной 30 м, диаметром 0,32 мм и толщиной неподвижной фазы 0,25 мкм (*Thermo Scientific*). Температура колонки программировалась в диапазоне 70–280°C (скорость подъема температуры 8°C/мин). Поток газа-носителя (азот) в колонке – 2,5 мл/мин без деления потока. Температура детектора 320°C.

Количественное определение суммарного содержания УВ проводили путем абсолютной калибровки ПИД смесью УВ, которую готовили гравиметрическим методом, с содержанием в диапазоне 0,1–5,0 мг/л. В качестве смеси УВ использовали стандартный образец *ASTM D2887 Reference Gas Oil* (фирма *Supelco*, США). Общее содержание УВ определяли по сумме площадей пиков элюированных н-алканов и неразделенного фона (*Unresolved complex mixture – UCM*). Для обработки результатов использовали программное обеспечение «Хроматэк Аналитик 3,0», метод абсолютной калибровки и процентной нормализации.

Идентификацию н-алканов проводили по стандартному образцу смеси парафиновых углеводородов в гексане с массовой концентрацией каждого компонента 200 мкг/мл, пристана + фитана – 100 мкг/мл в гексане (фирма *Supelco*, США).

Не все УВ, поступающие в ДО, можно различить с помощью газовой хроматографии [20], например циклоалканы (нафтены). Смесь такого рода органических веществ и называют *UCM*, или «горбом». При трансформации органических веществ, в том числе и нефтяного происхождения, в ДО часто формируются более устойчивые и сложные соединения, поэтому присутствие *UCM* на хроматограмме часто указывает на наличие в ДО деградированных УВ. Следует также учитывать, что конфигурация *UCM* зависит от его состава. Характер «горба» природных и антропогенных УВ различается [21]. Для антропогенных соединений характерен «горб» в высокомолекулярной области. Максимум в низкомолекулярной области возникает благодаря микробной деградации природных органических соединений, в частности детрита растений [22].

Unresolved complex mixture рассчитывали путем вычитания площадей пиков хроматографически разделенных УВ из общей площади хроматограммы.

Для того чтобы проанализировать происхождение и пути поступления УВ в донные отложения, были использованы маркеры – соотношения определенных н-алканов или их сумм. В данной работе внимание было уделено следующим индексам и соотношениям: *UCM/н-алканы*, *LWH/HWH*, *P_{aq}*, *TAR*, *ACL*, *TMD*, *C₃₁/C₁₉*, *CPI₂*, *C₃₁/C₂₉* (развернутое написание аббревиатур – ниже).

Соотношение *UCM*/н-алканы является отношением хроматографически неразделенного фона к содержанию н-алканов. Если значение маркера *UCM*/н-алканы > 10, то можно судить о хроническом загрязнении ДО. Если оно ниже этого показателя, то можно предполагать об активном современном поступлении нефтепродуктов [23, 24].

Соотношение *LWH/HWH* (*Low-molecular Weight to High-molecular Weight Homologies ratio*) показывает отношение низкомолекулярных алканов к высокомолекулярным [25, 26]:

$$LWH/HWH = \Sigma(C_{13} - C_{21})/\Sigma(C_{22} - C_{37}). \quad (1)$$

При доминировании высокомолекулярных н-алканов (*HWH*) значение индекса будет < 1, что означает доминирование деградированных нефтепродуктов, имеющих высокомолекулярные УВ в своем составе. Если же отмечено преобладание низкомолекулярных н-алканов (*LWH*), то значение индекса будет > 1, что означает поступление свежих нефтепродуктов в ДО или биогенных автохтонных УВ.

Индекс *P_{aq}* (*Proxу for aquatic macrophytes*) позволяет узнать, какой тип растительности (терригенной или водной) преобладает в процессе формирования органического вещества ДО [27]:

$$P_{aq} = (C_{23} + C_{25})/(C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31}). \quad (2)$$

Индекс *TAR* (*Terrigenous/aquatic ratio*) – отношение терригенного вещества (аллохтонного) к автохтонному – определяет отношение терригенной растительности к водорослям в ДО [28]:

$$TAR = (C_{27} + C_{29} + C_{31})/(C_{15} + C_{17} + C_{19}). \quad (3)$$

Считается, что преобладание нечетных высокомолекулярных н-алканов наблюдается в эпикутикулярном воске наземных высших растений, в то время как низкомолекулярные нечетные н-алканы появляются в ДО в результате жизнедеятельности водорослей и цианобактерий [29, 30]. Данный индекс позволяет выяснить не только вид растительности, преобладающей в ДО, но и главный источник поступления материала в ДО – аллохтонный либо автохтонный.

Индекс *ACL* (*Average chain length*) – средняя длина цепи. Он основан на среднем количестве нечетных углеродных чисел н-алканов высших растений [31]:

$$ACL = ((27 C_{27} + 29 C_{29} + 31 C_{31} + 33 C_{33} + 35 C_{35} + 37 C_{37}) / (C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33} + C_{35} + C_{37})). \quad (4)$$

Указанный индекс используется для выявления изменений в экосистеме. Он остается стабильным на протяжении продолжительного времени и резко снижается при поступлении нефтяного загрязнения. В теплом климате растения продуцируют н-алканы с более длинной цепью, лесные растения имеют более короткую длину цепи, чем степные [32–34].

Индекс *TMD* (*Terrestrial marine discriminant*) показывает отношение терригенной к водной составляющей в ДО:

$$TMD = (C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}) (C_{15} + C_{17} + C_{19} + C_{21} + C_{23}). \quad (5)$$

Значение > 1 соответствует доминирующему терригенному вкладу, тогда как значение $< 0,5$ – доминирующему морскому вкладу. Значения в диапазоне $0,5–1$ характерны для смешанных экосистем, таких как эстуарии.

Соотношение C_{31}/C_{19} , как и индекс TMD , показывает отношение аллохтонной составляющей к автохтонной [35].

Индекс CPI (*Carbon preference index*) основан на преобладании нечетных либо четных n -алканов [36]; CPI_2 – индекс, где для расчета четно-нечетного преобладания используется только высокомолекулярная часть:

$$CPI_2 = (\Sigma(C_{23}-C_{31})_{\text{нечетн}} + \Sigma(C_{25}-C_{33})_{\text{нечетн}}) / 2\Sigma(C_{24}-C_{34})_{\text{четн}}. \quad (6)$$

Считается, что если $CPI_2 < 1$, то это говорит о преимущественно биогенном происхождении УВ в ДО, если же $CPI_2 \approx 1$, то это означает большую долю УВ нефтяного происхождения в ДО [37]. Характерным для биогенной природы органических соединений также является наличие высоких значений CPI_2 [21].

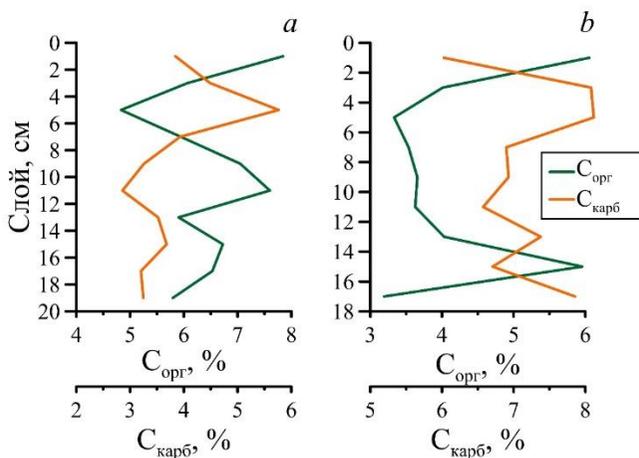
Индекс C_{31}/C_{29} – отношение травянистой растительности к древесной [38]. Травянистой растительностью в данном соотношении является надземная растительность, отмирающая каждую осень, а в древесную входят кустарники (напр., камыши) и деревья.

Для статистической обработки данных использовался программный пакет *Statistica 12*. Кластерный анализ слоев осадка, отобранного в Стрелецкой бухте (ст. 27), проводили на основании данных об общем содержании УВ, размере UCM и особенностях состава n -алканов (по рассчитанным маркерам).

Результаты и обсуждение

Геохимия донных отложений. Гранулометрический состав ДО в акватории Стрелецкой бухты неоднороден. В вершине (ст. 27а) и центральной части (ст. 28, 29) исследуемой акватории ДО представлены темно-серым жидким илом с небольшим количеством песка и характерным запахом сероводорода. На станции, расположенной мористее (ст. 30), морские грунты представлены серыми илами с примесью мелкого песка. Натуральная влажность изменяется от 72% в кутовой части до 57% ближе к выходу из бухты. В поверхностном слое темно-серых илов в южной части бухты (ст. 27) содержание $S_{\text{орг}}$ составило 6,3%, что объясняется повышенным содержанием илистой фракции с включениями перегнившей органики на поверхности осадка и слабым водообменом в данной части акватории. По направлению к выходу из бухты содержание $S_{\text{орг}}$ уменьшается, составляя на ст. 30 минимальные для акватории 4,28%. Таким образом, среднее содержание $S_{\text{орг}}$ в поверхностном слое ДО Стрелецкой бухты (5,13%) значительно выше по сравнению с другими бухтами Севастопольского региона [39–41]. К примеру, по данным [39–41], среднее содержание $S_{\text{орг}}$ в ДО бухт составляло: в Камышовой бухте 1,2% сух. масс., в Круглой – 1,4% сух. масс., в Балаклавской – 1,97% сух. масс., в Казачьей – 2,7% сух. масс., в Севастопольской – 3,7% сух. масс.

Особенности вертикального распределения $C_{\text{орг}}$ в ДО Стрелецкой бухты указывают на накопление органической составляющей в последние годы и сокращение $C_{\text{карб}}$ (рис. 2). Это является результатом активного заиления бухты вследствие интенсивного поступления органического вещества с канализационными и ливневыми стоками, интенсивного роста и дальнейшего отмирания травянистой растительности, а также слабого водообмена, особенно в кутовой части.

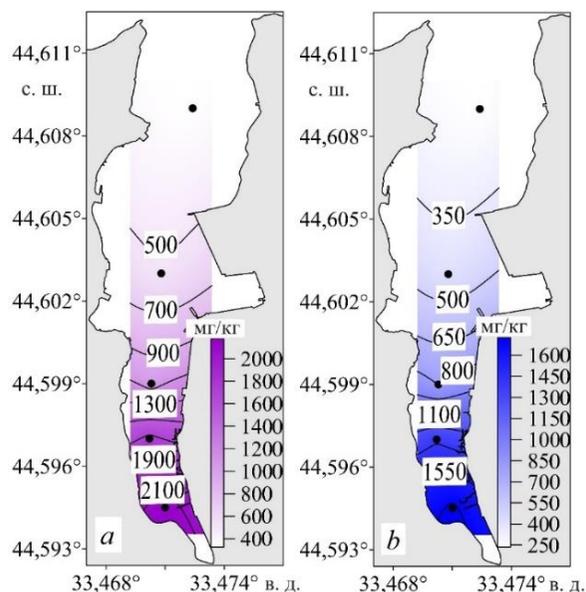


Р и с. 2. Вертикальное распределение $C_{\text{орг}}$ и $C_{\text{карб}}$ в донных отложениях Стрелецкой бухты на ст. 27 (a) и 30 (b)

F i g. 2. Vertical distribution of $C_{\text{орг}}$ and $C_{\text{карб}}$ in bottom sediments of the Streletskaia Bay at stations 27 (a) and 30 (b)

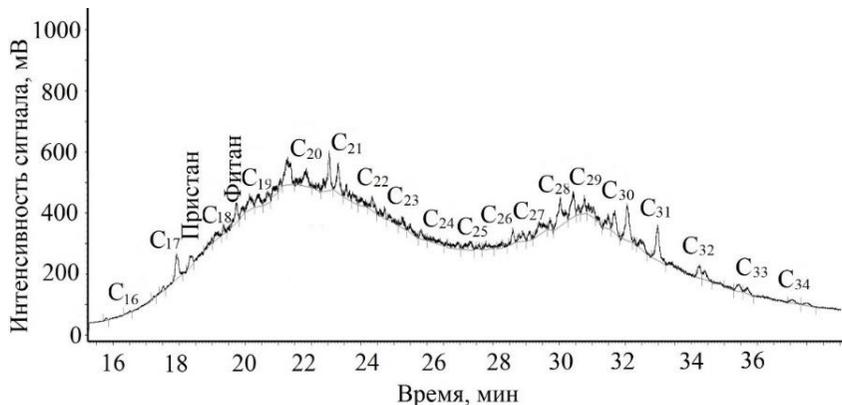
Углеводородный состав ДО. Средняя концентрация УВ в поверхностном слое ДО составила 1160 мг/кг с минимумом на выходе из бухты (ст. 30) – 328 мг/кг и максимумом в вершине (ст. 27a) – 2175 мг/кг (рис. 3, a). Отмечена четкая тенденция к уменьшению содержания исследуемого параметра от устьевой части бухты к ее выходу. Для сравнения: в работе [42] представлены зафиксированные ранее концентрации УВ в ДО для других черноморских прибрежных акваторий – Геленджикской бухты (11–252 мг/кг), побережья Большого Сочи (5–119 мг/кг), Феодосийского залива (17–80 мг/кг). Таким образом, можно судить о достаточно высоком уровне углеводородного загрязнения ДО исследуемой акватории по сравнению с другими портовыми акваториями Черноморского побережья.

На всех хроматограммах отмечен UCM , его содержание плавно повышалось от 238,9 мг/кг на выходе из бухты до 1723 мг/кг в ее кутовой части, а средняя концентрация составила 908 мг/кг (рис. 3, b). Наличие UCM свидетельствует о продолжительном поступлении УВ в ДО. Известно, что конфигурация неразделенного фона зависит от состава поступающих в ДО УВ и чаще всего (в прибрежных районах) бывает бимодальной. Кривая неразделенного фона на станциях пробоотбора являлась двугорбой (пример приведен на рис. 4).



Р и с. 3. Пространственное распределение в донных отложениях Стрелецкой бухты УВ (*a*) и *UCM* (*b*)

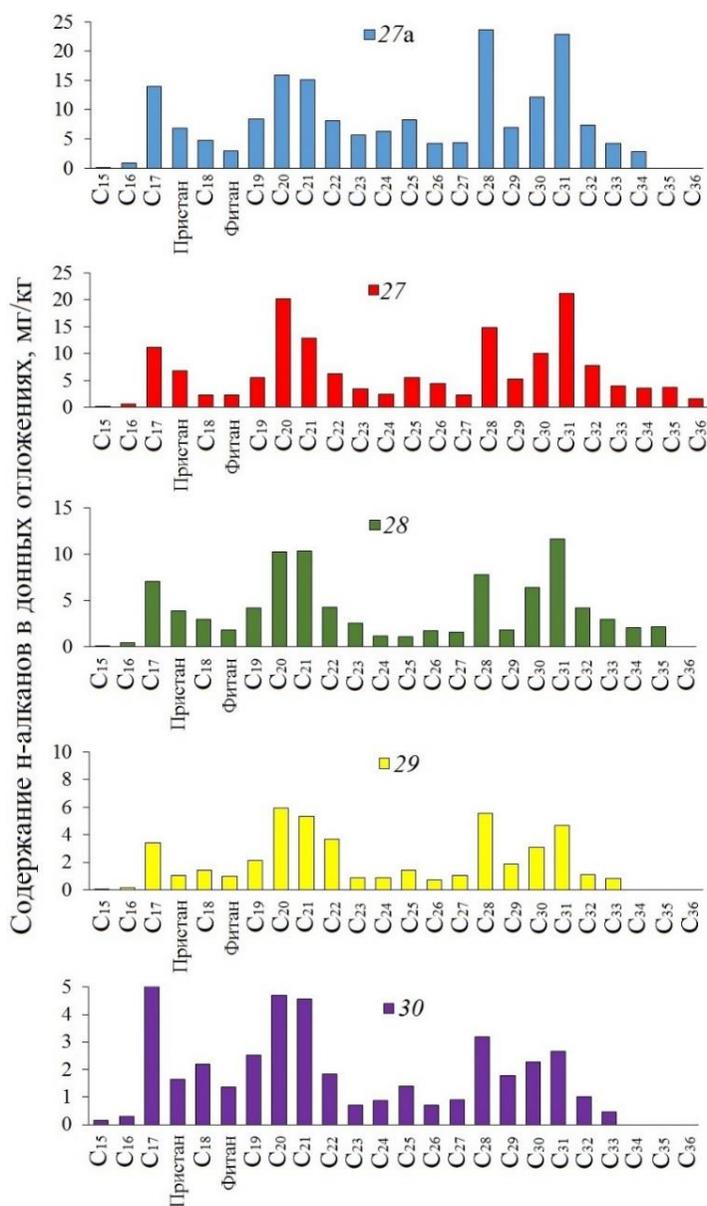
Fig. 3. Spatial distribution of hydrocarbons (*a*) and *UCM* (*b*) in bottom sediments of the Streletskaia Bay



Р и с. 4. Пример хроматограммы *n*-алканов, полученной при анализе проб донных отложений на ст. 27*a*

Fig. 4. Example of the *n*-alkanes chromatogram resulted from the analysis of bottom sediment samples at station 27*a*

В поверхностном слое ДО Стрелецкой бухты удалось идентифицировать *n*-алканы в диапазоне $C_{15} - C_{35}$ (рис. 5). Соединения с длиной углеводородной цепи до C_{33} были представлены на всех станциях пробоотбора. Наличие более высокомолекулярных гомологов было характерно только для кутовых участков акватории (ст. 27*a*, 27, 28).



Р и с. 5. Состав идентифицированных n-алканов в донных отложениях Стрелецкой бухты на отдельных станциях

F i g. 5. Composition of the identified n-alkanes in bottom sediments of the Streletskaya Bay at some stations

На всех исследованных участках акватории распределение гомологов было бимодальным, что характеризует двойственность источников поступления УВ. Первый пик приходился на соединения в диапазоне C₁₉ – C₂₂, второй – преимущественно в диапазоне C₂₈ – C₃₁. Совместно со значениями индексов *CPI* (таблица), которые в большинстве случаев близки к единице, это говорит

о накоплении в ДО продуктов биосинтеза фитопланктонных организмов и микробной деструкции УВ, в том числе и нефтяного происхождения [21, 43]. При этом отсутствие в значительных количествах гомологов C_{16} и C_{18} может свидетельствовать о меньшей роли микробной деструкции, в результате которой происходит накопление указанных соединений [21]. В высокомолекулярной части спектра максимальные концентрации приходились на гомологи в диапазоне $C_{28} - C_{32}$. Нечетные соединения в данной области спектра имеют преимущественно терригенное происхождение [29]. При этом следует обратить внимание на наличие в значительных количествах четного гомолога C_{28} , что может говорить о присутствии продуктов химического ре-синтеза органических остатков биогенного (преимущественно растительного) происхождения, высокое содержание которых занижает показатели CPI_2 [44].

Рассчитанные диагностические индексы для определения генезиса УВ в ДО приведены в таблице. На всех станциях отмечено преобладание пристана над фитаном, что, с одной стороны, говорит о большей доли биогенных соединений [21], с другой – отражает наличие окислительных условий в ДО [45], способствующих трансформации органических веществ.

Значения маркера UCM/n -алканы были немного ниже 10 (среднее 8,75), что, наряду с двугорбой формой UCM , указывает на наличие трансформированных соединений как биогенной, так и нефтяной природы. Индекс LWH/HWH на всех станциях был меньше единицы, что говорит о преобладании терригенного материала. Исключение составила ст. 30, где было отмечено незначительное преобладание УВ нефтяного происхождения. При этом меньшая доля нефтяных УВ в составе углеводородной смеси при высоких уровнях содержания УВ в ДО и наличии значительного неразделенного фона на всех станциях пробоотбора, скорее всего, свидетельствует об интенсивном поступлении УВ с берега, чем об отсутствии нефтяного загрязнения. На всех станциях индекс P_{aq} колебался между значениями 0,1 и 0,3, что соответствует преимущественному вкладу макрофитов суши в ДО бухты.

Показатель TAR был > 1 на ст. 27а – 29, что свидетельствует о преимущественно терригенном поступлении материала, характерном для прибрежных районов, и представляется закономерным для внутренней части бухты. На ст. 30 он равен 0,7, это является признаком автохтонного образования материала. Значения индекса ACL (28,9–30,5) указывают на смешанный вклад травянистой и древесной растительности в ДО бухты.

Индекс TMD на ст. 27а и 27 был > 1 , что свидетельствует о преобладающем вкладе наземной растительности в формирование органического вещества ДО. На остальных станциях пробоотбора индекс колебался в пределах 0,5–0,8, и это является признаком эквивалентного вклада наземных и морских растений в формирование углеводородного состава ДО.

Высокие значения соотношения C_{31}/C_{19} (> 1) могут указывать на преобладающий вклад наземной растительности. Значения индекса постепенно снижаются от кутовой части к выходу из бухты, что хорошо согласуется с визуальным определением большого количества водорослей на ст. 27а и 27. Индекс отношения травянистой растительности к древесной C_{31}/C_{29} был максимальным на ст. 28, но и на остальных станциях он был > 1 , это указывает на преобладание

травянистой растительности при формировании органического вещества ДО бухты, а также может показывать, что нефтепродукты уже трансформированы.

Значения диагностических индексов для донных отложений Стрелецкой бухты
Values of diagnostic indices for bottom sediments in the Streletskaia Bay

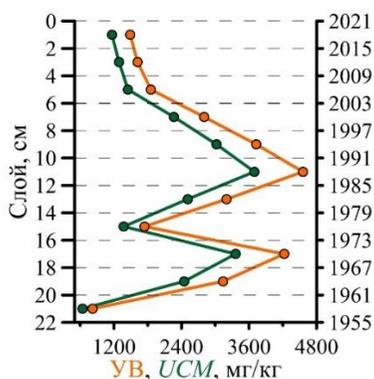
Индекс / Index	Диапазон значений / Range of values	Происхождение / Origin	Источник / Source
<i>UCM</i> / н-алканы / <i>UCM</i> / n-alkanes	6,4–9,8	< 10 – свежие нефтепродукты / < 10 – fresh petroleum products > 10 – деградированные нефтепродукты / > 10 – degraded petroleum products	[23]
<i>LWH/HWH</i>	0,5–1,1	< 1 – высшая растительность, терригенное / < 1 – higher vegetation, terrigenous ≈ 1 – нефтяное, планктонное / ≈ 1 – petroleum, planktonic	[26]
<i>P</i> _{вод} / <i>P</i> _{аэ}	0,2–0,3	0,1–0,4 – терригенное / 0,1–0,4 – terrigenous	[27]
<i>TAR</i>	0,7–1,7	< 1 – преобладание водной растительности / < 1 – predominance of aquatic vegetation > 1 – преобладание терригенной растительности / > 1 – predominance of terrigenous vegetation	[46]
<i>ACL</i>	28,9–30,5	смешанный вклад травянистой и древесной растительности / mixed contribution of herbaceous and woody vegetation	[47]
<i>TMD</i>	0,5–1,2	0,5 < <i>TMD</i> < 1 – смешанный вклад наземных и морских источников (ст. 28–30) / 0,5 < <i>TMD</i> < 1 – mixed contribution of land and sea sources (stations 28–30) > 1 – доминирующий вклад аллохтонных соединений (ст. 27а, 27) / > 1 – dominant contribution of allochthonous compounds (stations 27a, 27)	[48]
<i>C</i> ₃₁ / <i>C</i> ₁₉	1,1–3,8	преобладание терригенного вещества / predominance of terrigenous matter	[49]
<i>CPI</i> ₂	0,9–1,0	≈ 1 – нефтяные алканы / ≈ 1 – petroleum alkanes	[21, 50]
<i>C</i> ₃₁ / <i>C</i> ₂₉	1,5–6,3	преобладание древесной растительности / predominance of woody vegetation	[31]
<i>Pr/Pn</i>	1,2–3,0	< 1 – петрогенное происхождение / < 1 – petrogenic origin 1 < <i>Pr/Pn</i> < 3 – признаки окислительных условий осадконакопления / 1 < <i>Pr/Pn</i> < 3 – signs of oxidizing conditions of sedimentation > 1 – биогенное происхождение / > 1 – biogenic origin	[44, 51, 52]

Таким образом, бóльшая часть маркеров указывает на активное поступление аллохтонного вещества в ДО, что является характерным для прибрежных

акваторий, особенно закрытого типа [7], а также связано с большей устойчивостью аллохтонных соединений к биодеградации, ведущей к их захоронению в донных отложениях ². При этом зафиксировано поступление и накопление в ДО соединений нефтяного происхождения и автохтонного материала. Можно сделать вывод, что происхождение УВ в ДО Стрелецкой бухты смешанное.

Отмечена высокая положительная корреляция между распределением в поверхностном слое донных отложений УВ и содержанием $C_{орг}$ (0,96–0,98). Максимальные значения коэффициентов корреляции с $C_{орг}$ отмечены для *TMD* (0,77), *CPI*₂ (0,83) и C_{31}/C_{29} (0,87). Это подтверждает известный факт [53], что в мелкодисперсных отложениях, отличающихся повышенным содержанием $C_{орг}$, накопление веществ, в том числе органического происхождения, происходит активнее.

По данным работы [54], скорость осадконакопления в Стрелецкой бухте составляет 3,5 мм/год. Таким образом, отобранный слой ДО соответствует ~ 65 годам, а каждые 2 см – 6 годам. Это позволяет проанализировать историю накопления УВ на протяжении полувековой деятельности человека и оценить антропогенную нагрузку на акваторию (рис. 6). Колонка ДО отбиралась в наиболее загрязненной кутовой части бухты (ст. 27).



Р и с. 6. Вертикальное распределение УВ и *UCM* в донных отложениях Стрелецкой бухты (ст. 27)

F i g. 6. Vertical distribution of hydrocarbons and *UCM* in bottom sediments of the Streletskaia Bay (station 27)

Отмечено изменение содержания УВ и *UCM* по горизонтам. В слоях, соответствующих современному периоду (0–2, 2–4 см), концентрация УВ и *UCM* постоянная, что демонстрирует стабильную скорость поступления, трансформации и накопления УВ в ДО акватории. Затем концентрации УВ повышаются с глубиной, с 1488 мг/кг (слой 0–2 см) до 4558 мг/кг (слой 10–12 см). С продвижением в глубь ДО происходит снижение концентрации УВ до 3202 мг/кг в слое 12–14 см. Одно из минимальных значений концентрации УВ (1743 мг/кг) было отмечено на глубине 14–16 см, затем следовало ее резкое возрастание (слой 16–18 см) и понижение в слое 18–22 см (рис. 6).

² Выхристюк Л. А. Органическое вещество донных осадков Байкала. Новосибирск : Наука, 1980. 80 с.

Анализ истории накопления АУВ показал, что максимальные концентрации в ДО характерны для периодов 1967–1973 гг. (слой 16–18 см) и 1985–1991 гг. (слой 10–12 см). Накопление УСМ в ДО происходило синхронно с накоплением УВ.

С целью выявления периодов с различной антропогенной нагрузкой на акваторию Стрелецкой бухты была проведена кластеризация горизонтов ДО (рис. 7) в соответствии с общим содержанием УВ, размерами УСМ и особенностями состава н-алканов (на основании маркеров). Выделены две группы горизонтов, имеющих существенные различия между собой. Первый крупный кластер включает в себя горизонты 6–14 и 16–20 см, которые соответствуют периодам 1979–2003 и 1961–1973 гг. В эти периоды попали годы с высокой антропогенной нагрузкой на акваторию. Вторая группа слоев, согласно кластерному анализу, – это горизонты с глубиной залегания 0–6 и 14–16 см, которые, судя по приведенной датировке ДО, соответствуют периодам 2003–2021 и 1973–1979 гг.

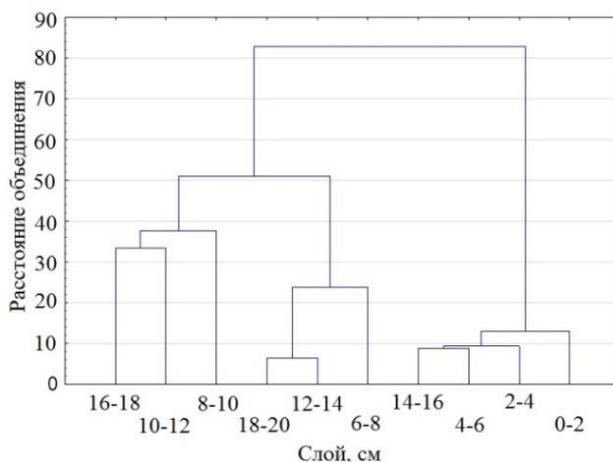


Рис. 7. Результаты кластерного анализа слоев осадка, отобранного в Стрелецкой бухте (ст. 27)
Fig. 7. Results of cluster analysis of the sediment layers sampled in the Streletskaia Bay (station 27)

Отличия в количестве УВ в ДО могут быть связаны с историей развития региона, периодами индустриализации и ростом городской территории. В 1960–1970-е годы в районе Стрелецкой бухты началось строительство, и на ее левом берегу стал формироваться жилой микрорайон. Начиная с 1991 г. по настоящее время концентрации УВ в донных отложениях бухты уменьшаются, что указывает на снижение антропогенной нагрузки на акваторию. Такое снижение концентраций можно связать со спадом экономического роста в СССР, что повлияло на промышленное производство города, с дальнейшим прекращением эксплуатации бухты военными и коммерческими судами и с отсутствием расширений производств возле ее акватории в настоящее время.

Для понимания происхождения УВ в толще ДО бухты были рассчитаны диагностические индексы н-алканов (рис. 8).

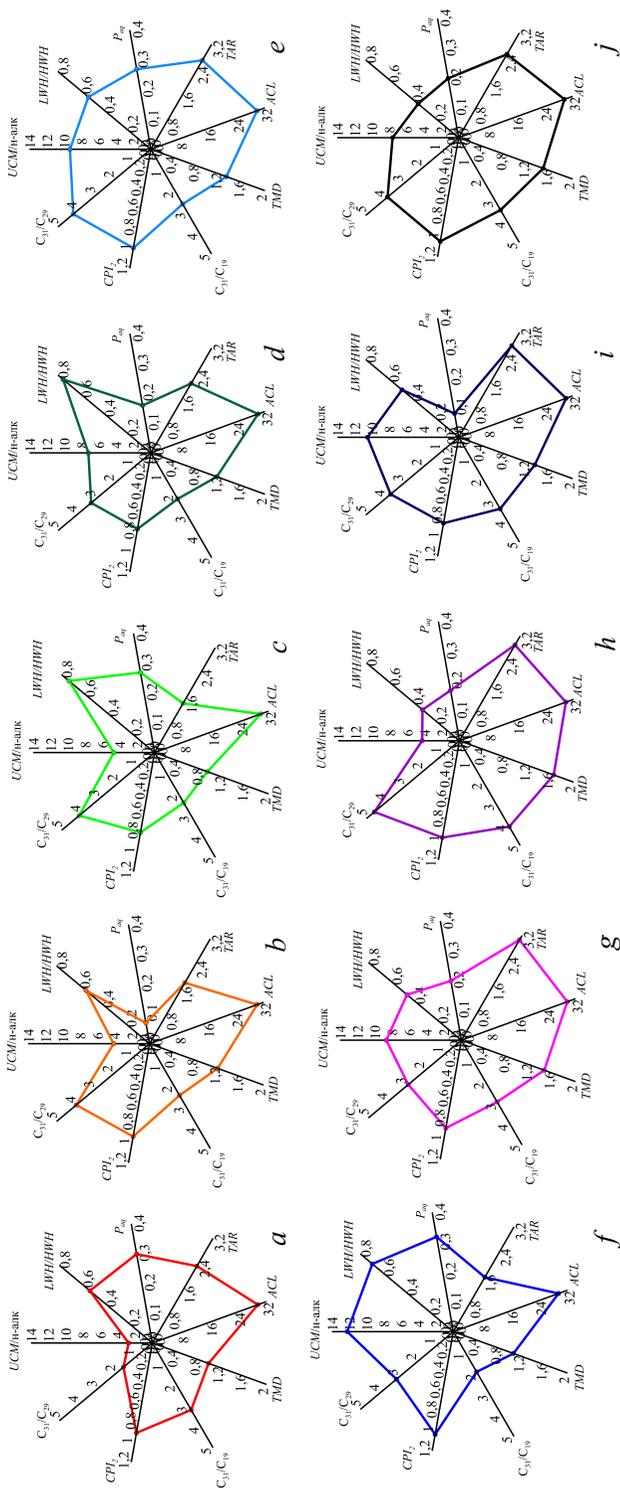


Рис. 8. Распределение основных маркеров в донных отложениях Стрелцкой бухты (ст. 27) по слоям: (а) 0–2 см; (б) 2–4 см; (с) 4–6 см; (д) 6–8 см; (е) 8–10 см; (f) 10–12 см; (g) 12–14 см; (h) 14–16 см; (i) 16–18 см; (j) 18–20 см
Fig. 8. Distribution of the main markers in the bottom sediments of Streltskaya Bay (station 27) by layers: (a) 0–2 cm; (b) 2–4 cm; (c) 4–6 cm; (d) 6–8 cm; (e) 8–10 cm; (f) 10–12 cm; (g) 12–14 cm; (h) 14–16 cm; (i) 16–18 cm; (j) 18–20 cm

Соотношение UCM/n -алканы изменялось в пределах 1,76–12,29. Максимальные значения данного маркера, ~ 10 и выше, наблюдались на наиболее загрязненных горизонтах (8–12, 16–18 см), наличие повышенного содержания УВ в ДО связано с поступлением в них нефтяных компонентов.

Значения индекса LWH/HWH составили 0,32–0,76, что указывает на преобладание терригенного материала. Индекс TAR изменялся в пределах 1,5–3,1, что говорит о преобладании поступления аллохтонного материала в ДО. Незначительное изменение индекса ACL (от 29,7 до 30,3) указывает на стабильность процессов поступления УВ и отсутствие резких изменений в уровнях антропогенного воздействия.

Соотношение C_{31}/C_{29} , в свою очередь, показало преобладание травянистой растительности в материале ДО, что характерно для данного района, где отсутствует лесной покров, а прибрежные ландшафты представлены степями.

Индекс TMD имел значения в диапазоне 0,93–1,49, что свидетельствует о различном происхождении вещества ДО: для горизонтов 0–2 и 4–6 см отмечен смешанный вклад наземных и морских растений в ДО, для остальных горизонтов наблюдался доминирующий вклад материала с суши. Отношение n -алканов C_{31}/C_{19} изменялось в пределах 1,9–3,5, что указывает на доминирование аллохтонного вещества над автохтонным. Индекс CPI_2 имел значения, близкие к 1 (0,9–1,0), что, с одной стороны, может свидетельствовать о наличии нефтяного загрязнения за исследуемый период, с другой – может быть связано с присутствием в высоких концентрациях гомолога C_{28} (9–17% от суммы n -алканов), имеющего природное происхождение [44].

Интерпретируя данные о составе n -алканов в ДО, отобранных с различных глубин залегания, нужно учитывать, что многие маркеры, дифференцирующие происхождение УВ, «строго» применимы лишь к свежему органическому веществу [21]. В данной работе мы имеем дело с глубоко трансформированными соединениями. При этом рассчитанные значения маркеров генезиса УВ являются вполне объяснимыми для данной акватории с учетом особенностей ее местоположения и вида использования.

Выводы

Состав ДО способствует накоплению УВ: повсеместно встречаются алевролитовые илы повышенной натуральной влажности, исключение составила станция в устье бухты (ст. 30). Среднее содержание органического углерода в поверхностном слое (5,1%) и в толще (5,3%) ДО Стрелецкой бухты гораздо выше значений, полученных в других бухтах Севастопольского региона (1,2–3,7%).

Увеличение концентраций УВ в поверхностном слое ДО Стрелецкой бухты от ее вершины (328 мг/кг) к кутовой части (2175 мг/кг) соответствует закономерностям распределения органических веществ, выявленным в предыдущие годы, и является следствием процессов в полузамкнутой антропогенно-нагруженной акватории, а именно: затрудненного водообмена в бухте; распределения по ее побережью источников поступления неочищенных сточных, бытовых и ливневых вод, богатых органическим веществом; жизнедеятельности гидробионтов и бентосных организмов.

Согласно полученным оценкам, в ДО Стрелецкой бухты содержится значительное количество УВ, их уровни соответствуют, а иногда и превышают показатели в загрязненных портовых акваториях. Тем не менее состав n-алканов и характер хроматограмм указывают на смешанное происхождение УВ с преобладанием аллохтонных (поступающих с суши) соединений, а также с присутствием n-алканов автохтонного и нефтяного происхождения.

Согласно полученным данным, высокая антропогенная нагрузка на бухту приходилась на периоды 1967–1973 и 1985–1991 гг., когда город интенсивно развивался и росла численность населения микрорайона, прилегающего к Стрелецкой бухте. В последние годы интенсивность накопления УВ снижается, при этом углеводородный фон остается высоким.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тихонова Е. А., Котельянец Е. А., Волков Н. Г. Характеристика загрязнения донных отложений прибрежной акватории Севастополя на примере Стрелецкой бухты (Черное море) // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. 2018. Вып. 1. С. 74–80. doi:10.22449/2413-5577-2018-1-74-80
2. Миронов О. Г., Кирюхина Л. Н., Алёмов С. В. Санитарно-биологические аспекты экологии севастопольских бухт в XX веке. Севастополь : ЭКОСИ-Гидрофизика, 2003. 185 с.
3. Санитарно-биологические исследования в прибрежной акватории региона Севастополя / Под общей ред. О. Г. Миронова. Севастополь : ЭКОСИ-Гидрофизика, 2009. 192 с.
4. Санитарно-биологические исследования прибрежных акваторий Юго-Западного Крыма в начале XXI века / О. Г. Миронов [и др.]. Симферополь : Ариал, 2018. 276 с.
5. Оценка экологического состояния севастопольских бухт Черного моря по основным химическим и микробиологическим критериям / С. И. Рубцова [и др.] // Морской экологический журнал. 2013. Т. 12, № 2. С. 38–50.
6. Hydrocarbons composition of sea bottom sediments (Balaklava Bay, Black Sea) / O. V. Soloveva [et al.] // International Journal of Environmental Science and Technology. 2023. Vol. 20. P. 2405–2416. <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04167-y>
7. Осадочная Т. С. Нефтяные углеводороды в донных осадках прибрежных акваторий г. Севастополя (Чёрное море) // Сборник научных трудов SWORLD. 2013. Т 43, № 3. С. 30–36. EDN: RFOHDX.
8. Углеводороды в водах и донных осадках Черного моря / И. А. Немировская [и др.] // Система Черного моря. Москва : Научный мир, 2018. Гл. 9.1. С. 677–705.
9. Тихонова Е. А. Органическое вещество донных отложений Крымского и Кавказского побережий (Азовское и Черное моря) // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. 2021. Вып. 3. С. 52–67. doi:10.22449/2413-5577-2021-3-52-67
10. Spatial distribution and composition of aliphatic hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons and hopanes in superficial sediments of the coral reefs of the Persian Gulf, Iran / A. Ranjbar Jafarabadi [et al.] // Environmental Pollution. 2017. Vol. 224. P. 195–223. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.01.080>
11. Shirmeshan G., Bakhtiari A. R., Memariani M. Identifying the source of petroleum pollution in sediment cores of southwest of the Caspian Sea using chemical fingerprinting of aliphatic and alicyclic hydrocarbons // Marine Pollution Bulletin. 2017. Vol. 115, iss. 1–2. P. 383–390. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.12.022>
12. The effects of two free-floating plants (*Eichhornia crassipes* and *Pistia stratiotes*) on the burrow morphology and water quality characteristics of pond loach (*Misgurnus anguillicaudatus*) habitat / J. Wang [et al.] // Aquaculture and Fisheries. 2018. Vol. 3, iss. 1. P. 22–29. <https://doi.org/10.1016/j.aaf.2017.12.001>
13. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea / J. W. Readman [et al.] // Marine Pollution Bulletin. 2002. Vol. 44, iss. 1. P. 48–62. doi:10.1016/s0025-326x(01)00189-8

14. *Commendatore M. G., Esteves J. L.* Natural and anthropogenic hydrocarbons in sediments from the Chubut River (Patagonia, Argentina) // *Marine Pollution Bulletin*. 2004. Vol. 48, iss. 9–10. P. 910–918. doi:10.1016/j.marpolbul.2003.11.015
15. First investigation of seasonal concentration behaviors and sources assessment of aliphatic hydrocarbon in waters and sediments from Wadi El Bey, Tunisia / I. Gdara [et al.] // *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 2020. Vol. 78, iss. 1. P. 1–19. doi:10.1007/s00244-019-00669-y
16. Основные результаты комплексных исследований в Азово-Черноморском бассейне и Мировом океане (Юбилейный выпуск). Керчь : Изд-во ЮгНИРО, 2008. 195 с.
17. Основные источники загрязнения морской среды Севастопольского региона / Е. И. Овсянный [и др.] // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа*. 2001. Вып. 2. С. 138–152.
18. *Люцарев С. В.* Определение органического углерода в морских донных отложениях методом сухого сжигания // *Океанология*. 1986. Т. 26, вып. 4. С. 704–708.
19. *Забегазев И. А., Шульгин В. Ф., Орехова Н. А.* Применение инструментальных методов анализа донных отложений для экологического мониторинга морских экосистем // *Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. Биология. Химия*. 2021. Т. 7 (73), № 4. С. 242–254.
20. *Zakaria M. P., Bong C.-W., Vaezzadeh V.* Fingerprinting of petroleum hydrocarbons in Malaysia using environmental forensic techniques: a 20-year field data review // *Oil Spill Environmental Forensics Case Studies* / Eds. S. A. Stout, Z. Wang. Elsevier, 2018. Chapter 16. P. 345–372. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804434-6.00016-1>
21. *Немировская И. А.* Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М. : Научный мир, 2013. 432 с.
22. *Bouloubassi I., Saliot A.* Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH) // *Oceanologica Acta*. 1993. Vol. 16, iss. 2. P. 145–161.
23. Composition and distribution of aliphatic hydrocarbon compounds and biomarkers in seafloor sediments from offshore of the Leizhou Peninsula (South China) / Y. Gao [et al.] // *ACS Omega*. 2021. Vol. 6, iss. 50. P. 34286–34293. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03529>
24. Evaluation of anthropogenic inputs of hydrocarbons in sediment cores from a tropical Brazilian estuarine system / T. R. Silva [et al.] // *Microchemical Journal*. 2013. Vol. 109. P. 178–188. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.02.012>
25. *Commendatore M. G., Esteves J. L., Colombo J. C.* Hydrocarbons in Coastal Sediments of Patagonia, Argentina: Levels and Probable Sources // *Marine Pollution Bulletin*. 2000. Vol. 40, iss. 11. P. 989–998. doi:10.1016/s0025-326x(00)00042-4
26. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China / X.-C. Wang [et al.] // *Marine Pollution Bulletin*. Vol. 52, iss. 2. P. 129–138. doi:10.1016/j.marpolbul.2005.08.010
27. An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes / K. J. Ficken [et al.] // *Organic Geochemistry*. 2000. Vol. 31, iss. 7–8. P. 745–749. doi:10.1016/S0146-6380(00)00081-4
28. *Meyers P. A.* Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes // *Organic Geochemistry*. Vol. 27, iss. 5–6. P. 213–250. [http://doi.org/10.1016/S0146-6380\(97\)00049-1](http://doi.org/10.1016/S0146-6380(97)00049-1)
29. *Eglinton G., Hamilton R. J.* The distribution of alkanes // *Chemical Plant Taxonomy* / Ed. T. Swain. London ; New-York : Academic Press, 1963. Chapter 8. P. 187–217.
30. Source apportionment of sedimentary hydrocarbons in the Segara Anakan Nature Reserve, Indonesia / A. D. Syakti [et al.] // *Marine Pollution Bulletin*. 2013. Vol. 74, iss. 1. P. 141–148. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.07.015>
31. An analysis of organic matter sources for surface sediments in the central South Yellow Sea, China: Evidence based on macroelements and *n*-alkanes / S. Zhang [et al.] // *Marine Pollution Bulletin*. 2014. Vol. 88, iss. 1–2. P. 389–397. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.07.064>

32. *Poynter J., Eglinton G.* Molecular composition of three sediments from hole 717C: the Bengal Fan // *Proceedings of the Ocean Drilling Program* / Eds. J. R. Cochran, D. A. V. Stow [et al.]. College Station, TX, 1990. Vol. 116 : Scientific Results. P. 155–161. <https://doi.org/10.2973/odp.proc.sr.116.151.1990>
33. *Bush R. T., McInerney F. A.* Influence of temperature and C4 abundance on *n*-alkane chain length distributions across the central USA // *Organic Geochemistry*. 2015. Vol. 79. P. 65–73. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2014.12.003>
34. *Bush R. T., McInerney F. A.* Leaf wax *n*-alkane distributions in and across modern plants: Implications for paleoecology and chemotaxonomy // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2013. Vol. 117. P. 161–179. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.04.016>
35. *Bourbonniere R. A., Meyers P. A.* Anthropogenic influences on hydrocarbon contents of sediments deposited in eastern Lake Ontario since 1800 // *Environmental Geology*. 1996. Vol. 28, iss. 1. P. 22–28. doi:10.1007/S002540050074
36. *Bray E. E., Evans E. D.* Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1961. Vol. 22, iss. 1. P. 2–15. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(61\)90069-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(61)90069-2)
37. *Cranwell P. A.* Chain-length distribution of *n*-alkanes from lake sediments in relation to post-glacial environmental change // *Freshwater Biology*. 1973. Vol 3, iss. 3. P. 259–265. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2427.1973.tb00921.x>
38. Sediment and soil organic matter source assessment as revealed by the molecular distribution and carbon isotopic composition of *n*-alkanes / R. Mead [et al.] // *Organic Geochemistry*. 2005. Vol. 36, iss. 3. P. 363–370. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2004.10.003>
39. Органическое вещество и гранулометрический состав современных донных отложений Балаклавской бухты (Черное море) / Н. А. Орехова [и др.] // *Морской гидрофизический журнал*. 2018. Т. 34, № 6. С. 523–533. doi:10.22449/0233-7584-2018-6-523-533
40. Окислительно-восстановительные условия и характеристики донных отложений бухт Севастопольского региона / Ю. С. Куринная [и др.] // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря*. 2022. Вып. 1. С. 42–54. doi:10.22449/2413-5577-2022-1-42-54
41. Загрязняющие вещества в донных отложениях Балаклавской бухты (Черное море) / Е. А. Котельянец [и др.] // *Морской гидрофизический журнал*. 2019. Т. 35, № 5. С. 469–480. doi:10.22449/0233-7584-2019-5-469-480
42. *Немировская И. А., Онегина В. Д., Коновалов Б. В.* Углеводороды во взвеси и осадках различных районов российского сектора Черного моря // *Морской гидрофизический журнал*. 2017. № 4. С. 48–60. doi:10.22449/0233-7584-2017-4-48-60
43. *Bieger T., Abrajano T. A., Hellou J.* Generation of biogenic hydrocarbons during a spring bloom in Newfoundland coastal (NW Atlantic) waters // *Organic Geochemistry*. 1997. Vol. 26, iss. 3–4. P. 207–218. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(96\)00159-3](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(96)00159-3)
44. *Потурай В.А.* Органическое вещество и молекулярно-массовое распределение углеводородов в анненских термальных водах (Дальний Восток, Россия) // *Геология и геофизика*. 2022. Т. 63, № 10. С. 1352–1368. EDN TITPJR. doi:10.15372/GiG2021150
45. *Peters K. E., Walters C. C., Moldowan J. M.* The Biomarker guide. Cambridge : Cambridge University Press, 2004. Vol. 1 : Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History, 1115 p. doi:10.1017/CBO9780511524868
46. *Bourbonniere R. A., Meyers P. A.* Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie // *Limnology and Oceanography*. 1996. Vol. 41, iss. 2. P. 352–359. <https://doi.org/10.4319/lo.1996.41.2.0352>
47. *Jeng W.-L.* Higher plant *n*-alkane average chain length as an indicator of petrogenic hydrocarbon contamination in marine sediments // *Marine Chemistry*. 2006. Vol. 102, iss. 3–4. P. 242–251. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2006.05.001>

48. *Yusoff H. B., Assim Z. B., Mohamad S. B.* Aliphatic hydrocarbons in surface sediments from South China Sea off Kuching division, Sarawak // *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*. 2012. Vol. 16, iss. 1. P. 1–11.
49. *Fagbote O. E., Olanipekun E. O.* Characterization and Sources of Aliphatic Hydrocarbons of the Sediments of River Oluwa at Agbabu Bitumen Deposit Area, Western Nigeria // *Journal of Scientific Research and Reports*. 2013. Vol. 2, iss. 1. P. 228–248. doi:10.9734/JSRR/2013/3063
50. *Lü X., Zhai S.* The distribution and environmental significance of n-alkanes in the Changjiang River estuary sediments // *Acta Scientiae Circumstantiae*. 2008. Vol. 28, iss. 6. P. 1221–1226. URL: <https://d.wanfangdata.com.cn/periodical/hjkxxb200806030> (date of access: 13.10.2023).
51. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments / J. K. Volkman [et al.] // *Science of the Total Environment*. 1992. Vol. 112, iss. 2–3. P. 203–219. doi:10.1016/0048-9697(92)90188-x
52. *Ten Haven H. L.* Applications and limitations of Mango's light hydrocarbon parameters in petroleum correlation studies // *Organic Geochemistry*. 1996. Vol. 24, iss. 10–11. P. 957–976. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(96\)00091-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(96)00091-5)
53. *Обвяный Е. И., Гуров К. И.* Исследование органического углерода и карбонатности в донных осадках шельфа южного побережья Крыма // *Морской гидрофизический журнал*. 2016. № 1. С. 62–72. doi:10.22449/0233-7584-2016-1-62-72
54. Оценка скорости седиментации и осадконакопления в прибрежных и глубоководных акваториях Черного моря с использованием природных и антропогенных (Чернобыльских) радионуклидов / Н. Ю. Мирзоева [и др.] // *Система Черного моря / Отв. ред. А. П. Лисицын*. Москва : Научный мир, 2018. Глава 7.5. С. 659–670. doi:10.29006/978-5-91522-473-4.2018.659

Об авторах:

Тихонова Елена Андреевна, старший научный сотрудник, ФГБУН ФИЦ «Институт биологии южных морей им. А. О. Ковалевского РАН» (299011, Россия, г. Севастополь, пр. Нахимова, 2), кандидат биологических наук, **ORCID ID: 0000-0002-9137-087X**, **Scopus Author ID: 57208495804**, **ResearcherID: X-8524-2019**, tihonoval@mail.ru

Гуров Константин Игоревич, младший научный сотрудник, отдел биогеохимии моря, ФГБУН ФИЦ МГИ (299011, Россия, г. Севастополь, ул. Капитанская, д. 2), **ORCID ID: 0000-0003-3460-9650**, **ResearcherID: L-7895-2017**, gurovki@gmail.com

Соловьёва Ольга Викторовна, старший научный сотрудник, ФГБУН ФИЦ «Институт биологии южных морей им. А. О. Ковалевского РАН» (299011, Россия, г. Севастополь, пр. Нахимова, 2), кандидат биологических наук, **ORCID ID: 0000-0002-1283-4593**, **Scopus Author ID: 57208499211**, **ResearcherID: X-4793-2019**, kozl_ya_oly@mail.ru