

Научная статья

УДК 551.35
EDN: YGDVYH

Распределение и состав углеводов в донных отложениях Камышовой бухты (Черное море)

О. В. Соловьёва¹, Е. А. Тихонова¹, К. И. Гуров², ✉

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 01.04.2024; одобрена после рецензирования 15.04.2024;
принята к публикации 17.07.2024.

Аннотация

Цель. Цель настоящего исследования – выявление особенностей пространственного и вертикального распределения углеводов в донных отложениях прибрежной акватории, испытывающей постоянную антропогенную нагрузку, и оценка вероятных источников их поступления в морскую среду (на примере Камышовой бухты).

Методы и результаты. Пробы поверхностного слоя донных отложений (девять станций) и колонка отложений были отобраны в июле 2021 г. в рамках многолетнего мониторинга севастопольских бухт, проводимого ФИЦ ИнБЮМ совместно с ФИЦ МГИ. Изучены особенности пространственного распределения углеводов, алканов и отдельных геохимических маркеров в поверхностном слое (0–5 см) и вертикальном разрезе донных отложений. Проанализирована история накопления рассматриваемых веществ в донных отложениях бухты на протяжении 30 лет. Концентрация углеводов в донных осадках колебалась от 27,6 до 98,5 мг/кг, что позволяет отнести эти осадки к слабозагрязненным. Послойное исследование углеводородного состава донных отложений бухты показало, что в течение 30 лет донные отложения не были существенно загрязнены углеводородами. По результатам анализа состава алканов и значений геохимических маркеров установлено, что преобладающий источник поступления углеводов, как и в поверхностном слое, – аллохтонное и автохтонное органическое вещество. Повышенные значения геохимических маркеров, диагностирующих нефтяное загрязнение, указывают на то, что второстепенным источником углеводов можно считать поступление нефти и нефтепродуктов.

Выводы. Углеводороды в донных отложениях Камышовой бухты распределены неравномерно по акватории, образуется зона повышенного загрязнения в центральной части бухты. Это может являться следствием процессов, происходящих в полузамкнутой бухте, и определяться типом донных отложений. Согласно полученным результатам исследования углеводородного состава донных отложений, за прошедшие 30 лет и до настоящего времени антропогенная нагрузка на бухту Камышовую претерпевала незначительные колебания в связи с уровнем экономической активности порта, при этом уровень загрязнения бухты остается невысоким.

Ключевые слова: донные отложения, углеводороды, n-алканы, маркеры, Камышовая бухта, Черное море

Благодарности: работа выполнена в рамках государственных заданий ФИЦ ИнБЮМ по теме «Изучение биогеохимических закономерностей радиоэкологических и хемозокологических процессов в экосистемах водоемов Азово-Черноморского бассейна в сравнении с другими акватори-

© Соловьёва О. В., Тихонова Е. А., Гуров К. И., 2024

ями Мирового океана и отдельными водными экосистемами их водосборных бассейнов для обеспечения устойчивого развития на южных морях России» (№ гос. регистрации 124030100127-7) и темам ФГБУН ФИЦ МГИ «Фундаментальные исследования процессов, определяющих потоки вещества и энергии в морской среде и на ее границах, состояние и эволюцию физической и биогеохимической структуры морских систем в современных условиях» (FNNN-2024-0001) и «Мониторинг карбонатной системы, содержания и потоков CO₂ в морской среде Черного и Азовского морей» (FNNN-2022-0002).

Для цитирования: Соловьёва О. В., Тихонова Е. А., Гуров К. И. Распределение и состав углеводородов в донных отложениях Камышовой бухты (Черное море) // Морской гидрофизический журнал. 2024. Т. 40, № 5. С. 669–689. EDN YGDVYH.

Original article

Distribution and Composition of Hydrocarbons in the Bottom Sediments of Kamyshovaya Bay (Black Sea)

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

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 bottom sediments of the coastal area under constant anthropogenic load, and to assess the likely sources of their inlet into the marine environment (using Kamyshovaya Bay as an example).

Methods and Results. The surface layer of bottom sediments (nine stations) and the sediment column were sampled in July 2021 as a part of long-term monitoring of the Sevastopol bays jointly performed by FRC IBSS and FRC MHI. The features of spatial distribution of hydrocarbons, alkanes and some geochemical markers in the surface layer (0–5 cm) and the vertical profile of bottom sediments are studied. The 30-year accumulation history of the considered substances in the bay bottom sediments is analyzed. The concentration of hydrocarbons in the bottom sediments ranges from 27.6 to 98.5 mg/kg that allows us to classify these sediments as low-polluted. A layer-by-layer study of the hydrocarbon composition in the bay bottom sediments shows that in course of 30 years the bottom sediments were not significantly polluted with hydrocarbons. The results of analyzing the alkane composition and the geochemical marker values make it possible to establish that, as well as in the surface layer, the predominant source of hydrocarbon inlet was allochthonous and autochthonous organic matter. The increased values of geochemical markers identifying oil pollution indicate the fact that the inlet of oil and oil products can be considered a secondary source of hydrocarbons.

Conclusions. Hydrocarbons in the bottom sediments are distributed unevenly over the Kamyshovaya Bay water area, namely in the central part of the bay, a zone of the increased pollution is formed. It can be a consequence of the processes taking place in the semi-enclosed bay, as well as conditioned by the type of bottom sediments. The results of studying the hydrocarbon composition of bottom sediments show that in course of the past 30 years and up to present, Kamyshovaya Bay has been under the anthropogenic load which fluctuated insignificantly due to the degree of economic activity of the port. At that the level of the bay pollution remains low.

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

Acknowledgements: The work was carried out within the framework of state assignments of IBSS on theme “Study of biogeochemical patterns of radioecological and chemocological processes in the ecosystems of water bodies of the Sea of Azov–Black Sea basin in comparison with other areas of the World Ocean and individual aquatic ecosystems of their drainage basins to ensure sustainable development in the southern seas of Russia” (state registration no. 124030100127-7), and FSBSI FRC MHI on themes “Fundamental studies of the processes that determine fluxes of matter and energy in

the marine environment and at its boundaries, the state and evolution of the physical and biogeochemical structure of marine systems in modern conditions” (FNNN-2024-0001) and “Monitoring of the carbonate system, CO₂ content and fluxes in the marine environment of the Black Sea and the Sea of Azov” (FNNN-2022-0002).

For citation: Soloveva, O.V., Tikhonova, E.A. and Gurov, K.I., 2024. Distribution and Composition of Hydrocarbons in the Bottom Sediments of Kamyshovaya Bay (Black Sea). *Physical Oceanography*, 31(5), pp. 626-646.

Введение

В Севастопольском регионе отмечено более 30 бухт, часть которых используется для портов. Подобные портовые акватории постоянно испытывают антропогенное воздействие. Не является исключением и Камышовая бухта [1]. В качестве факторов антропогенной нагрузки на акваторию Камышовой бухты можно рассматривать использование ее в качестве порта; размещение на берегах бухты нефтеналивного предприятия «Югторсан»; наличие очистных сооружений, цементного завода и самой мощной (255 МВт) котельной в Крыму [1].

Органические вещества нефтяной природы попадают в морскую воду не только при эксплуатации морского транспорта, но и со стоками ливневых и канализационных вод, в том числе вследствие возведения объектов капитального строительства [2, 3]. При этом, согласно ранее проведенным натурным наблюдениям (июнь 2012 г.), акватория бухты была слабо загрязнена нефтью и нефтепродуктами по сравнению с другими портовыми акваториями (б. Севастопольская, б. Балаклавская). В воде отмечены концентрации нефтяных углеводородов менее предела количественного определения методом ИК-спектроскопии [1].

По предположению авторов [4], в Камышовой бухте происходит процесс очистки вод в результате адсорбции органических веществ мелкозернистым материалом донных отложений. По ранее полученным данным, с 2009 г. наблюдалось незначительное снижение содержания хлороформ экстрагируемых веществ в донных отложениях, а концентрация в донных отложениях нефтяных углеводородов до 2015 г. не превышала 100 мг / 100 г, что соответствует природному уровню содержания данного класса веществ [5].

Тем не менее в более поздних работах [6] представленные авторами результаты указывают на повышение содержания органического вещества и отсутствие значимых постоянных источников их поступления. Отмечено, что увеличение содержания органического вещества на фоне уменьшающейся антропогенной нагрузки объясняется влиянием естественных факторов. Сохранение подобных тенденций может привести к замене субкислородных условий в донных отложениях на анаэробные, что повлечет за собой негативные последствия для акватории бухты в целом. К естественным факторам, влияющим на перераспределение органических веществ, в том числе углеводородов, в акватории, относятся особенности бухты: ее полузамкнутость, изрезанность береговой линии, большое количество пирсов и стоянок судов, неравномерная антропогенная нагрузка, наличие заградительного мола, препятствующего водообмену между бухтой и открытым морем и т. д. В связи с вышеперечисленным возникает необходимость постоянного контроля состояния акватории бухты. Наиболее информативными и показательными во временном аспекте являются донные отложения как «депо» для загрязнителей.

Цель настоящего исследования – выявление особенностей пространственного и вертикального распределения углеводородов в донных отложениях прибрежной акватории, испытывающей постоянную антропогенную нагрузку, и оценка вероятных источников их поступления в морскую среду (на примере Камышовой бухты).

Характеристика района исследований

Камышовая бухта расположена на севере Гераклеийского п-ова. Как и Стрелецкая бухта, она глубоко вдается в сушу (рис. 1). Протяженность бухты 2,75 км, ширина у устья – 1 км, глубина – 11–18 м; ширина в центральной части – 300–350 м, глубина – 7–12 м, ширина вершины бухты – 100–130 м, глубина – 6–7 м [7].

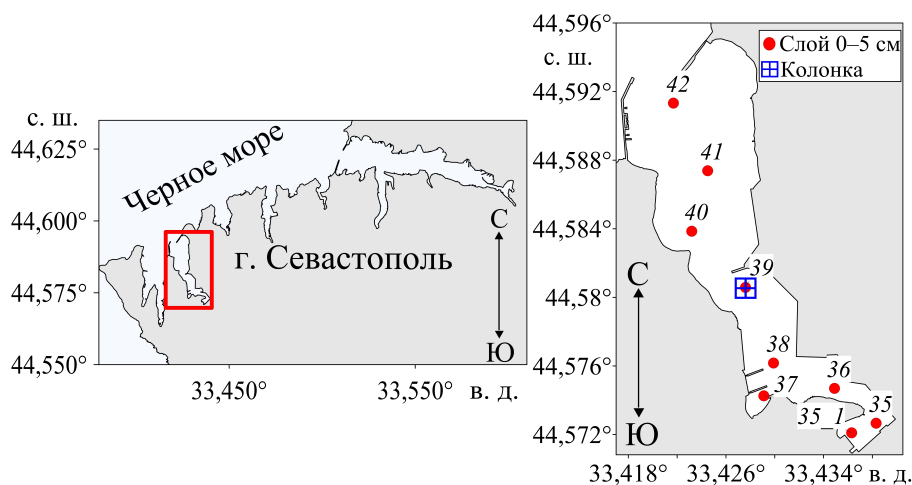


Рис. 1. Район исследований (слева) и схема станций отбора проб донных отложений в Камышовой бухте, лето 2021 г. (справа)

Fig. 1. Study area (left) and scheme of bottom sediment sampling stations in Kamyshevaya Bay, summer 2021(right)

В кутовой части бухты расположены рыболовецкий колхоз «Путь Ильича», ООО «Атла» (работы по ремонту, модернизации и наладке технологического оборудования по переработке рыбного и крилевого сырья на рыбодобывающих судах и предприятиях пищевой промышленности Азово-Черноморского бассейна) и Портово-перегрузочный комплекс МСГ, предназначенный для выгрузки металла с судов для последующей обработки на заводе. На восточной стороне бухты находятся рыбный порт, производство москитных сеток, завод пластиковых окон «Виктория», на западной – завод полимерных материалов «Индустрия Пенопласта», мастерские по ремонту судовых силовых установок, жилой комплекс *Porto Franco*.

Согласно работе [8], в Камышовую бухту поступают неочищенные сточные воды от двух постоянно работающих и одного аварийного выпусков сточных вод, также стоки ливневой канализации.

Материал и методы исследования

Пробы донных отложений отбирали в летний период 2021 г. дночерпателем Петерсона с площадью захвата 0,038 м², затем помещали в герметичные пакеты, маркировали и в холодильном оборудовании доставляли в лабораторию.

Для изучения вертикального распределения углеводов донные отложения отбирали ручным пробоотборником с трубкой из оргстекла и вакуумным затвором. В лаборатории колонку грунта разделяли на слои по 2 см, высушивали, растирали в ступе и часть пробы просеивали через сита с диаметром ячеек 0,25 мм.

Данные о гранулометрическом составе донных отложений Камышовой бухты взяты из работ [4, 6].

Определение концентраций углеводов и н-алканов проводили на базе ЦКП «Спектрометрия и хроматография» ФИЦ ИнБЮМ. Подробная методика определения углеводов и н-алканов представлена в работе [9]. Для анализа алканов из углеводородной фракции использовали газовый хроматограф «Кристалл 5000.2» с пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Разделение углеводов осуществляли на капиллярной колонке *TR-1MS* длиной 30 м, диаметром 0,32 мм и толщиной неподвижной фазы (100 % диметилполисилоксан) 0,25 мкм (*Thermo Scientific*). Для абсолютной калибровки прибора в качестве смеси углеводов использовали стандартный образец *ASTM D2887 Reference Gas Oil* (фирма *Supelco*, США). Для обработки результатов использовали программное обеспечение «Хроматэк Аналитик 3.0», метод абсолютной калибровки и процентной нормализации.

Однако с помощью газовой хроматографии возможно оценить не все поступающие в донные отложения углеводороды из-за трансформации органических веществ и формирования более сложных соединений. Одним из примеров являются циклоалканы (нафтены). Смесь такого рода органических веществ называют *Unresolved complex mixture (UCM)*, хроматографически неразделимым фоном (н/ф) или «горбом». *UCM* рассчитывали путем вычитания площадей пиков хроматографически разделенных углеводородов из общей площади хроматограммы [9].

Для идентификации вероятного генезиса углеводов используют различные диагностические индексы (маркеры). Например, с целью дифференциации соединений аллохтонного и автохтонного происхождения используют соотношение терригенных и автохтонных соединений (*TAR*, *TMD*, C_{31}/C_{19}), среднюю длину углеводородной цепи (*ACL*), соотношение низкомолекулярных и высокомолекулярных гомологов (*LWH/HWH*). Отдельные маркеры позволяют уточнить характер биогенной природы соединений, в частности оценить вклад травянистой и древесной растительности в формирование аллохтонной составляющей поступающих в донные отложения углеводов – это, например, соотношения C_{31}/C_{29} , P_{aq} . Для дифференциации нефтяного или биогенного происхождения УВ используют такие соотношения, как индекс нечетности (*CPI*), в частности *CPI*₂, рассчитанный для высокомолекулярной области, отношение величины неразделимого фона к общему содержанию н-алканов (*UCM/н-алканы*), *ACL*, *LWH/HWH* [10–15]. Для идентификации нефтяного происхождения углеводов также нередко используют коэффициент изопреноидности ($K_i = (Pr + Ph)/(n-C_{17} + C_{18})$) и отношение изопреноидных алканов пристана и фитана (*Pr/Ph*) [16, 17].

В данной работе оценка вероятного происхождения углеводородов производилась на основании значения следующих маркеров: *Pr/Ph*, *Ki*, *UCM*/н-алканы, *LWH/HWH*, *P_{aq}*, *TAR*, *ACL*, *TMD*, *C₃₁/C₁₉*, *CPI₂*, *C₃₁/C₂₉* [10–17]. Расчет данных индексов производился по следующим формулам [10–17], представленным в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Table 1

Диагностические молекулярные соотношения и их типичные значения
Diagnostic molecular ratios and their typical values

| Диагностический индекс (расчетная формула) [10–17] / Diagnostic index (calculation formula) [10–17] | Значение / Value | Расшифровка результата / Decoding the result |
|--|---|---|
| 1 | 2 | 3 |
| <i>UCM</i> /н-алканы / <i>UCM</i> /n-alkanes | > 10 < 10 | Хроническое загрязнение донных отложений / Chronic pollution of bottom sediments Свежее поступление нефти / Fresh inflow of oil |
| $LWH/HWH = \sum(C_{11} - C_{21}) / \sum(C_{22} - C_{35})$ | > 1 < 1 | Нефтяное происхождение / Oil origin Терригенное происхождение, высшая растительность / Terrigenous origin, higher vegetation |
| $CPI_2 = (1/2) \{ (C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33} + C_{35}) / (C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}) + (C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33} + C_{35}) / (C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}) \}$ | ~ 1 < 1 > 1 | Большая доля углеводородов нефтяного происхождения / Large share of hydrocarbons of oil origin Преимущественно биогенное происхождение / Predominantly biogenic origin Биогенное влияние на состав углеводородов терригенного органического вещества / Biogenic influence on hydrocarbon composition of terrigenous organic matter |
| $Ki = (Pr + Ph) / (н-C_{17} + C_{18})$ | $0,8 \leq Ki \leq 1,5$ $0,3 \leq Ki \leq 0,8$ $Ki \leq 0,3$ | Наличие нефти средней степени деградации / Presence of medium degraded oil Наличие слабо деградированной нефти / Presence of slightly degraded oil Наличие свежей нефти / Presence of fresh oil |
| <i>Pr</i> / <i>Ph</i> | < 1 | Наличие в донных отложениях нефти / Presence of oil in bottom sediments |
| $P_{aq} = (C_{23} + C_{25}) / (C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31})$ | 0,1 $0,1 < P_{aq} < 0,4$ $0,4 < P_{aq} < 1$ | Следы терригенной деградированной растительности / Traces of terrigenous degraded vegetation Свежие макрофиты / Fresh macrophytes Водные макрофиты / Aquatic macrophytes |
| $TAR = (C_{27} + C_{29} + C_{31}) / (C_{15} + C_{17} + C_{19})$ | Высокий <i>TAR</i> / High <i>TAR</i> | Преобладание терригенного материала / Predominance of terrigenous material |

| 1 | 2 | 3 |
|---|------------------------------------|--|
| $ACL = [25C_{25} + 27C_{27} + 29C_{29} + 31C_{31} + 33C_{33}] / [C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}]$ | Пониженная $ACL /$ Low ACL | Нефтяные выбросы / Oil emissions |
| $TMD = (C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}) / (C_{15} + C_{17} + C_{19} + C_{21} + C_{23})$ | < 0,5 | Автохтонное происхождение / Autochthonous origin |
| | 0,5 < TMD < 1 | Смешанное происхождение / Mixed origin |
| | > 1 | Наземная растительность / Terrestrial vegetation |
| C_{31}/C_{19} | < 0,4 | Автохтонное вещество / Autochthonous matter |
| | > 0,4 | Аллохтонное вещество / Allochthonous matter |
| C_{31}/C_{29} | < 0,4 | Преобладание древесной растительности / Predominance of woody vegetation |
| | > 0,4 | Преобладание травянистой растительности / Predominance of herbaceous vegetation |

Для статистической обработки данных использовался программный пакет *Statistica 12*. Кластерный анализ слоев донных отложений, отобранных в Камышовой бухте (ст. 39), проводили методом объединения на основании данных об общем содержании углеводородов, величине *UCM* и особенностях состава *n*-алканов.

Результаты и обсуждение

Содержание, состав и генезис углеводородов поверхностного слоя донных отложений б. Камышовой

Гранулометрический состав отобранных донных отложений в б. Камышовой неоднороден [6]. В кутовой (ст. 35а, 35, 36) и центральной (ст. 37, 38, 39) частях они представляли собой серые илы, на ст. 40 – ракушечник с примесью песка, на выходе из бухты (ст. 41, 42) – песок с ракушей и ракушечным детритом. Отмечено, что средний размер частиц отложений (1,5 мм) на порядок выше, чем в других бухтах г. Севастополя [6].

Как результат, пространственное распределение в поверхностном слое донных отложений содержания $S_{орг}$ также не однородно и составило 0,3–0,4 % в гравийно-песчаных отложениях в верховье бухты, 2–2,2 % в илистых отложениях в центральной и 1,2–1,8 % в кутовой части бухты [6]. Эти показатели были существенно ниже, чем в находящейся неподалеку б. Стрелецкой, где содержание $S_{орг}$ колебалось в диапазоне от 4,28 до 6,3 % [9], а также в других бухтах г. Севастополя [6]. Отмеченные физико-химические характеристики донных отложений во многом определили их сорбционные способности в целом и особенности накопления в них углеводородов в частности.

Содержание углеводородов в донных отложениях Камышовой бухты различается на всех станциях отбора проб и распределено неравномерно по акватории (рис. 2). Полученные значения были максимальными в центральной части бухты (ст. 38 – 98,5 мг/кг), ниже – в кутовой части (ст. 35а – 64,5 мг/кг) и самыми низкими (ст. 42 – 27,6 мг/кг) на приближенных к выходу из бухты станциях.

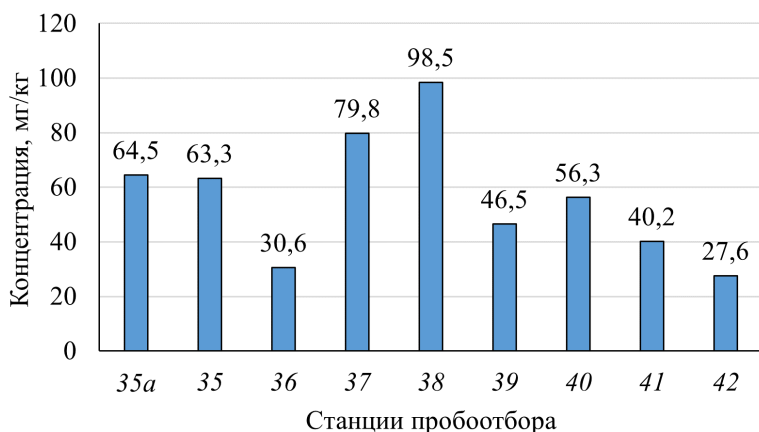


Рис. 2. Концентрации углеводородов в донных отложениях Камышовой бухты
Fig. 2. Concentrations of hydrocarbons in the bottom sediments of Kamyshevaya Bay

Для каждого из литологических типов донных отложений выявленные концентрации углеводородов были выше фоновых. На станциях с илистыми донными отложениями они составляли 50 мг/кг, превышая характерные для чистых районов значения [18]. На участках бухты с преобладанием песка и ракушки концентрации углеводородов (10 мг/кг) были также выше фоновых [19]. При этом такие уровни, скорее всего, оказывают незначительное влияние на состояние биоты. По данным работ [19, 20], показатели до 50 мг/кг не влекут за собой существенной трансформации бентосного сообщества.

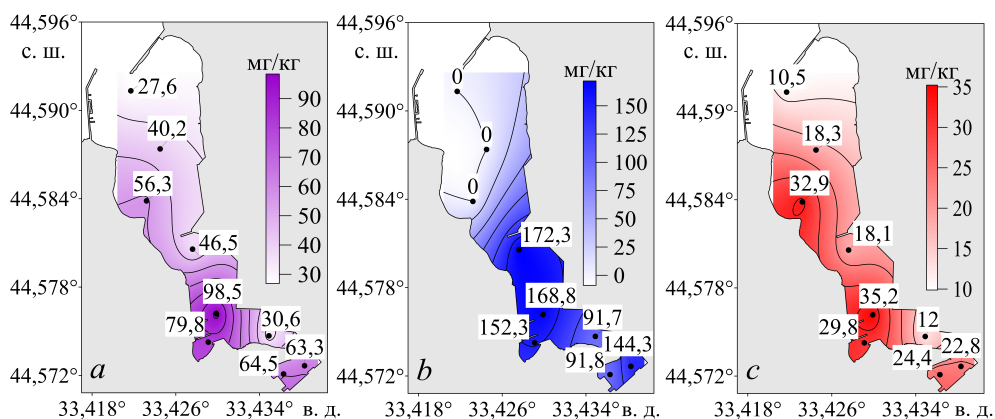
Среднее содержание углеводородов по всей акватории бухты Камышовой (девять станций) составляет $(56,4 \pm 23,2)$ мг/кг. Для сравнения в находящейся неподалеку б. Стрелецкой содержание углеводородов колебалось в диапазоне от 328 до 2175 мг/кг со средними значениями $(1159,8 \pm 35,3)$ мг/кг [9].

Акваторию бухты можно условно разделить на три части: кутовую (ст. 35a, 36), среднюю (ст. 37–39) и выход из нее (ст. 40–42). Средняя концентрация углеводородов в кутовой части составила 53,3 мг/кг, что соответствует среднему по бухте уровню концентрации углеводородов. В центральной части средняя концентрация углеводородов составила 74,9 мг/кг, на выходе из бухты – 41,4 мг/кг. Таким образом, илистые отложения центральной части бухты содержат максимальные концентрации углеводородов и $S_{орг}$ (рис. 3, а).

Тот факт, что максимальные концентрации углеводородов наблюдаются в центральной части бухты, как и гранулометрический состав донных отложений, может быть следствием геоморфологических особенностей акватории, циркулирующих течений, благодаря которым вещества, поступающие в морскую среду, аккумулируются именно в данной части бухты.

Хроматографически неразделимый фон, свидетельствующий о захоронении трансформированного органического вещества, отмечен не на всех хроматограммах. Средняя концентрация неразделимой смеси на тех участках, где

она выявлена, составила $(91,2 \pm 36,4)$ мг/кг. Максимальное значение наблюдалось на ст. 39 и составляло 172,3 мг/кг (рис. 3, *b*). На хроматограммах с трех станций на выходе из бухты (ст. 40, 41, 42) «горб» отсутствовал, что преимущественно обусловлено типом донных отложений (ракушечник и песок), не способствующим аккумуляции веществ [6]. Связь величины «горба» с гранулометрическим составом донных отложений (наличием мелкодисперсных фракций) подтверждается максимальной линейной положительной корреляционной связью (0,86) между величиной *UCM* и долей пелитовой фракции.



Р и с. 3. Пространственное распределение в поверхностном слое донных отложений б. Камышовый: углеводов (*a*); *UCM* (*b*); *n*-алканов (*c*)

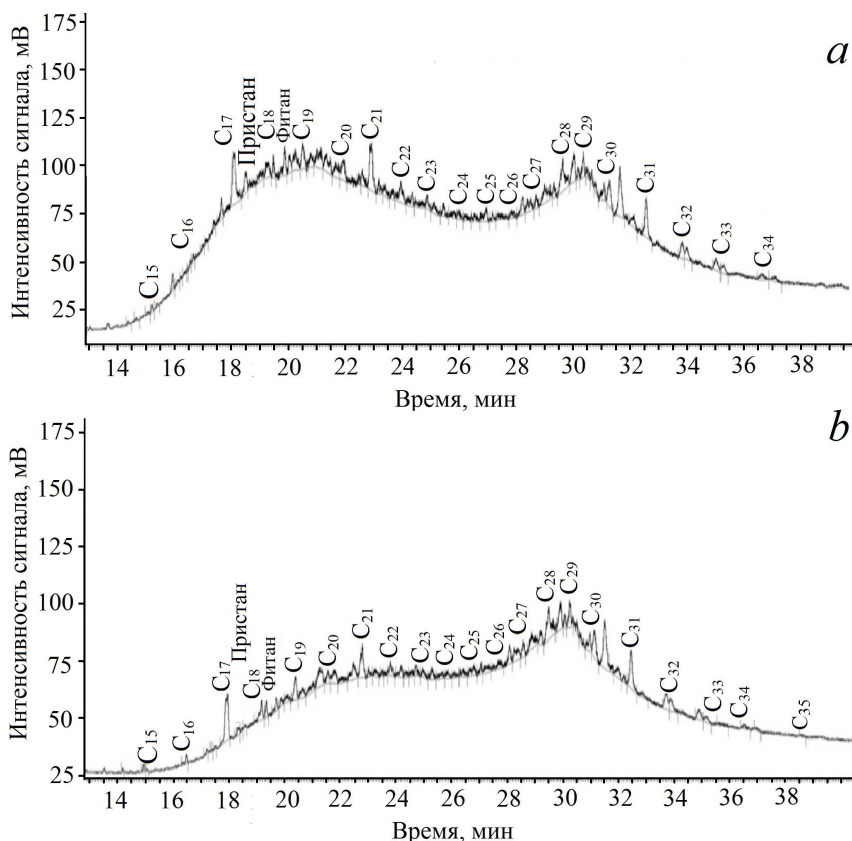
F i g. 3. Spatial distribution of hydrocarbons (*a*), *UCM* (*b*), and *n*-alkanes (*c*) in the bottom sediments surface layer of Kamyshovaya Bay

Неразделимый фон на хроматограммах со станций, где он был зарегистрирован, имел различные очертания. На ст. 35, 36, 37 и 38 «горб» был бимодальным с максимумами в низкомолекулярной области, что означает захоронение автохтонного материала, и в высокомолекулярной области, что обычно характерно для захоронения нефтепродуктов [21]. На ст. 35*a* и ст. 39 «горб» был выражен в высокотемпературной области, что может свидетельствовать о преимущественном депонировании компонентов нефти и нефтепродуктов (рис. 4).

Средняя концентрация *n*-алканов составила $(22,7 \pm 8,8)$ мг/кг. Минимальный уровень (10,5 мг/кг) зафиксирован на выходе из бухты (ст. 42) (рис. 3, *c*). Пространственное распределение концентраций *n*-алканов имело такой же характер, как и распределение углеводов (рис. 3, *a*).

В донных отложениях бухты повсеместно идентифицированы *n*-алканы в диапазоне C_{15} – C_{34} (рис. 5). Изопреноидные алканы, пристан и фитан зафиксированы во всех пробах. Распределения *n*-алканов на станциях в кутовой, центральной частях, а также в верховье бухты (рис. 5) имели сходный характер. К его основным чертам относилась бимодальность (рис. 4, 5), свидетельствующая о двойственности источников поступления углеводов. Зафиксировано преобладание нечетных фитопланктонных пиков в диапазоне C_{17} – C_{21} [21]. Вторая группа пиков относится к соединениям в диапазоне C_{27} , C_{29} , C_{31} . Нечетные

ГОМОЛОГИ В ЭТОМ ДИАПАЗОНЕ ГЕНЕТИЧЕСКИ СВЯЗАНЫ С АЛЛОХТОННЫМ ОРГАНИЧЕСКИМ ВЕЩЕСТВОМ [22] и типичны для прибрежных районов [10].



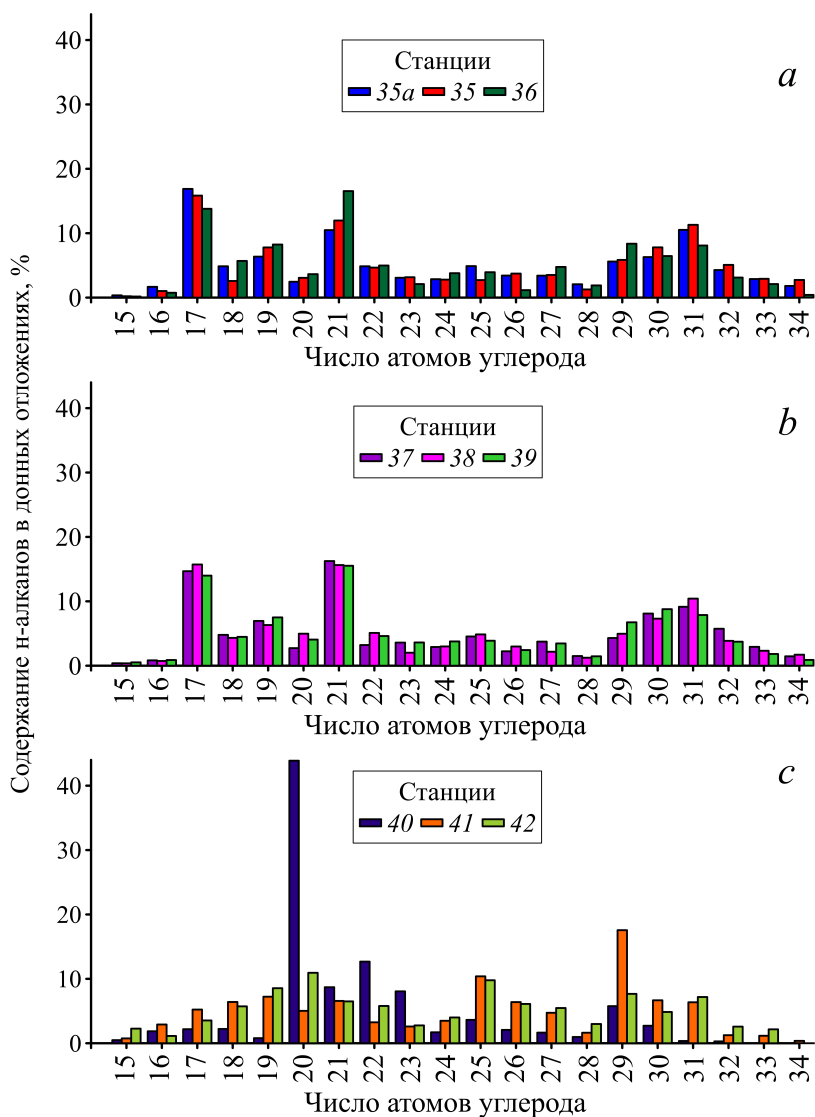
Р и с. 4. Характерные хроматограммы донных отложений Камышовой бухты: *a* – ст. 38 (вклад нескольких источников); *b* – ст. 35*a*

F i g. 4. Typical chromatograms of bottom sediments in Kamyshovaya Bay: *a* – station 38 (distribution due to a few sources); *b* – station 35*a*

На станциях, расположенных во внешней части бухты, распределение *n*-алканов имело свои особенности. В низкомолекулярной области основные пики были не фитопланктонные, а бактериальные (C₂₀, C₂₂) [11]. Особенно высоким содержанием данных гомологов (57 %) отличались донные отложения на ст. 40.

Таким образом, можно судить об интенсивном развитии фитопланктона во внутренней части акватории, находящем отражение в составе донных отложений, и существенно меньшей значимости данного процесса для формирования углеводородного состава донных отложений во внешней части бухты, где отмечается интенсивная бактериальная трансформация органического вещества.

Для определения генезиса углеводородов поверхностных донных отложений были рассчитаны диагностические индексы, значения которых на станциях пробоотбора приведены в табл. 2.



Р и с. 5. Состав n-алканов в поверхностном слое донных отложений Камышовая бухты по станциям: *a* – 35а, 35, 36; *b* – 37, 38, 39; *c* – 40, 41, 42

F i g. 5. Composition of n-alkanes in the surface layer of bottom sediments in Kamyshovaya Bay by stations: *a* – 35а, 35, 36; *b* – 37, 38, 39; *c* – 40, 41, 42

Значения CPI_2 на станциях 35, 37, 38, 39 были близки к 1, что может быть признаком относительно свежего нефтяного загрязнения [12]. На остальных станциях 35а, 36, 40, 41, 42 значения маркера были выше 1, что может являться показателем преобладания биогенного вещества (табл. 2).

Соотношение пристана и фитана, которое является маркером наличия нефти, указывало на вероятное наличие нефтяного загрязнения ($Pr/Ph < 1$) практически во всех отобранных пробах.

Т а б л и ц а 2
T a b l e 2

Значения индексов в поверхностном слое донных отложений
Index values in the surface layer of bottom sediments

| Индексы / Indices | Станции / Stations | | | | | | | | |
|--|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
| | 35a | 35 | 36 | 37 | 38 | 39 | 40 | 41 | 42 |
| <i>Pr/Ph</i> | 0,71 | 0,92 | 0,47 | 0,08 | 0,69 | 0,22 | 0,33 | 0,41 | 0,21 |
| <i>Ki</i> | 0,24 | 0,37 | 0,30 | 0,19 | 0,30 | 0,22 | 0,80 | 0,52 | 0,71 |
| <i>UCM/н-алканы</i> / <i>UCM/n-alkane</i> | 3,77 | 6,32 | 7,62 | 5,11 | 4,79 | 9,52 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| <i>LWH/HWH</i> | 0,91 | 0,89 | 1,16 | 0,99 | 1,13 | 1,06 | 2,68 | 0,60 | 0,80 |
| <i>P_{aq}</i> | 0,33 | 0,26 | 0,27 | 0,38 | 0,31 | 0,34 | 0,66 | 0,35 | 0,46 |
| <i>TAR</i> | 0,83 | 0,87 | 0,96 | 0,78 | 0,78 | 0,82 | 2,25 | 2,17 | 1,42 |
| <i>ACL</i> | 29,35 | 29,52 | 29,09 | 29,18 | 29,43 | 29,36 | 27,5 | 28,16 | 28,35 |
| <i>TMD</i> | 0,73 | 0,67 | 0,67 | 0,59 | 0,62 | 0,58 | 0,56 | 1,80 | 1,36 |
| <i>C₃₁/C₁₉</i> | 1,66 | 1,45 | 0,98 | 1,32 | 1,65 | 1,05 | 0,44 | 0,88 | 0,84 |
| <i>CPI₂</i> | 1,49 | 1,20 | 1,86 | 1,21 | 1,34 | 1,25 | 1,68 | 2,25 | 1,76 |
| <i>C₃₁/C₂₉</i> | 1,88 | 1,93 | 0,97 | 2,13 | 2,10 | 1,17 | 0,06 | 0,36 | 0,94 |

Коэффициент изопреноидности, позволяющий оценить степень биодegradации нефти [17], колебался в диапазоне, характерном для свежего и слабо деградированного нефтяного загрязнения. Самые высокие, характерные для слабо деградированной нефти значения данного индекса (0,52–0,8) были на ст. 40–42 (табл. 2).

Соотношение *UCM/н-алканы* не превышало 9,52, что указывает на современное поступление нефтепродуктов [23]. Анализ данного маркера соответствует результатам, полученным на основании коэффициента изопреноидности.

На основании исследования маркеров нефтяного загрязнения можно предполагать современное поступление нефти и нефтепродуктов в донные отложения, а также их биотрансформацию в донных отложениях.

Индекс *LWH/HWH* на всех станциях, кроме ст. 40 (в центральной части бухты), демонстрирует относительно равное соотношение легких и тяжелых гомологов, свидетельствующее об одинаковом вкладе автохтонных и аллохтонных источников углеводородов [24], что характерно для прибрежных акваторий.

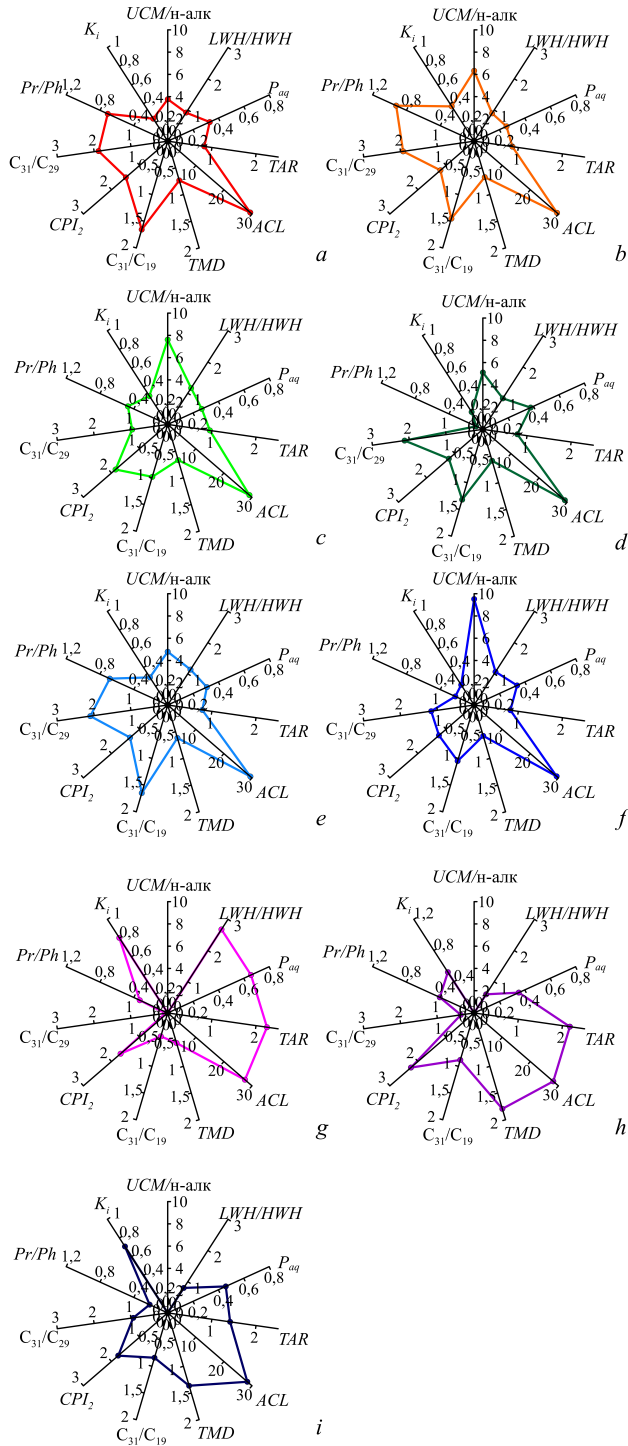
Индекс P_{aq} на всех станциях, кроме ст. 40 и 42, изменялся от 0,26 до 0,38, что свидетельствует о преимущественно терригенном происхождении органического вещества в донных отложениях бухты [25]. На ст. 40 и 42 вероятен существенный вклад водной растительности.

Индекс TAR на ст. 35а–39 меньше единицы, что отображает поступление автохтонного материала в донные отложения, на остальных станциях доминирует поступление терригенного материала. Рассчитанный индекс ACL показывает смешанный вклад травянистой и древесной растительности. Индекс TMD на ст. 35а–40 варьировал от 0,56 до 0,73, что соответствует смешанному вкладу наземных и морских источников. На ст. 41 и 42 доминирует вклад наземной растительности, что соответствует пониженному содержанию нечетных фитопланктонных n -алканов в донных отложениях этих станций. Высокие значения (0,84–1,66) соотношения C_{31}/C_{19} на всех станциях, за исключением ст. 40, отражают преобладающий вклад наземной растительности.

Соотношение C_{31}/C_{29} на станциях ст. 35а–39, 42 означает наибольший вклад травянистой растительности, в то время как на ст. 40, 41 превалирует доля древесной растительности.

Распределение основных маркеров на станциях отбора проб представлено на рис. 6. На ст. 35а, 35 и 36 индексы близки по значению, что может свидетельствовать о единообразных условиях накопления и трансформации углеводородов в донных отложениях указанных станций. Показатели на ст. 37, 38, 39 также сходны на графике. Показатели на ст. 40 отличаются от показателей с остальных станций, что связано, скорее всего, с составом донных отложений (станция пробоотбора расположена на известковом склоне бухты). Станции 41 и 42 имеют свои особенности распределения маркеров в связи с удаленностью от вершины бухты и более интенсивным водообменом на данном участке.

По результатам выполненных исследований, концентрация углеводородов в донных отложениях бухты колебалась в пределах 27,6–98,5 мг/кг. С учетом типов донных отложений (илы, пески, ракушняки), у которых уровень загрязнения различен, данные показатели в целом соответствуют показателям для относительно благополучных, но испытывающих антропогенную нагрузку акваторий. На основании анализа хроматограмм алканов, имеющих преобладающие пики, соответствующие природным источникам углеводородов, и отдельных геохимических маркеров, значения которых соответствуют преобладанию биогенного органического вещества, можно предположить, что основными их источниками в донных отложениях являются природные процессы. При этом зафиксированы признаки (значения CPI_2 на отдельных станциях близки к 1, $Pr/Ph < 1$, повышенные значения Ki , UCM/n -алканы < 10) современного поступления нефти и нефтепродуктов.



Р и с. 6. Соотношение основных маркеров в донных отложениях Камышевой бухты по станциям: *a* – 35*a*; *b* – 35; *c* – 36; *d* – 37; *e* – 38; *f* – 39; *g* – 40; *h* – 41; *i* – 42

F i g. 6. Ratio of the main markers in bottom sediments of Kamyshevaya Bay by station: *a* – 35*a*; *b* – 35; *c* – 36; *d* – 37; *e* – 38; *f* – 39; *g* – 40; *h* – 41; *i* – 42

Многолетнее изменение содержания, состава и генезиса углеводородов в донных отложениях б. Камышовой

Для анализа особенностей накопления донными отложениями углеводородов и временной изменчивости их поступления в акваторию бухты была отобрана колонка донных отложений, которая разрезалась на слои по 2 см. Исследования были проведены на одной из станций (ст. 39) в центральной части бухты. Высота отобранной колонки составила 14 см.

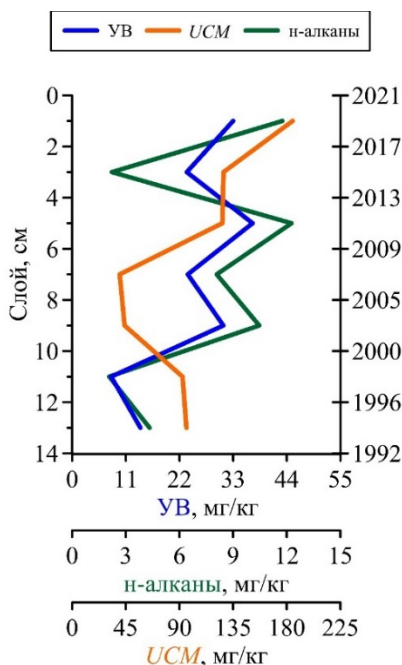


Рис. 7. Распределение УВ, UCM, n-алканов в колонке донных отложений бухты Камышовой (ст. 39)

Fig. 7. Distribution of hydrocarbons, UCM and n-alkanes in the bottom sediments column of Kamyshevaya Bay (station 39)

Изменение содержания углеводородов, n-алканов и UCM с глубиной происходило неодинаково: в слое 4–6 см наблюдается максимальная концентрация углеводородов (37 мг/кг), при этом наибольшие значения UCM были в слое 0–6 см (125–185 мг/кг). Это может быть следствием изменения интенсивности и характера загрязнения, признаком которого является накопление в донных отложениях неразделимой смеси.

Донные отложения в вертикальном разрезе бухты являются слабозагрязненными и соответствуют первому уровню загрязнения [20]. Учитывая илистый характер донных отложений, их можно считать условно чистыми (до 50 мг/кг). В литературе также указано, что при исследованиях донных отложений б. Камышовой в XX в. фиксировались слегка повышенные уровни нефтяных углеводородов, что характеризует акваторию как слабозагрязненную [13].

Отмечено достаточно равномерное распределение исследуемых веществ по горизонтам в диапазоне глубин от 0 до 10 см, где содержание углеводородов колебалось в пределах 24,5 до 33,0 мг/кг (рис. 7). В более глубоких слоях (10–12 и 12–14 см) отмечено понижение концентрации углеводородов до 8,0–14,0 мг/кг. Содержание n-алканов в слоях колонки колебалось в пределах 2,5–11,4 мг/кг. Доля n-алканов от углеводородов была относительно стабильной, ее средняя величина составляла 31 % при колебаниях от 29 до 36 %.

Во всех исследуемых слоях обнаружен хроматографически неразделимый фон. Зафиксировано плавное понижение «горба» от слоя 0–2 см (185 мг/кг) к слою 6–8 см (39,9 мг/кг), затем отмечено повышение концентрации UCM к слою 12–14 см – 95,9 мг/кг.

Для сравнения: в колонке донных отложений, отобранной в Стрелецкой бухте (побережье г. Севастополя), концентрации углеводов были на два порядка выше (1488–4558 мг/кг) [9].

Согласно результатам работы [4], скорость осадконакопления в бухте, полученная по данным о вертикальном распределении $^{210}\text{Pb}_{\text{изб}}$, составила 0,47 см/год. При данной скорости отобранный слой в 14 см соответствует 30 годам, каждый слой глубиной 2 см – приблизительно 4,25 годам, что позволяет оценить историю накопления углеводов.

Максимальная концентрация углеводов в донных отложениях (с учетом скорости осадконакопления) наблюдалась в 2017–2021 гг. (слой 0–2 см) и в 2009–2013 гг. (слой 4–6 см). В 2013–2017 гг. (слой 2–4 см) концентрация углеводов была ниже по сравнению с 2017–2021 и 2009–2013 гг. Минимальные концентрации углеводов в периоды 1992–2000 гг. могут быть связаны с экономическим спадом в г. Севастополе и, как следствие, снижением товарооборота в порту: в 1993 г. он упал до 349 тыс. тонн в год. Подобная тенденция была выявлена и в акватории б. Стрелецкой [9], что свидетельствует о пониженной антропогенной нагрузке на побережье в указанный период.

Повышение концентрации углеводов в период после 2000 г. может быть связано с увеличением нагрузки на акваторию в связи с созданием новых жилых комплексов и эксплуатацией территории бухты как нефтяного и рыбного порта. При этом, если учитывать невысокие уровни углеводов, отмеченные колебания могут носить во многом естественный характер.

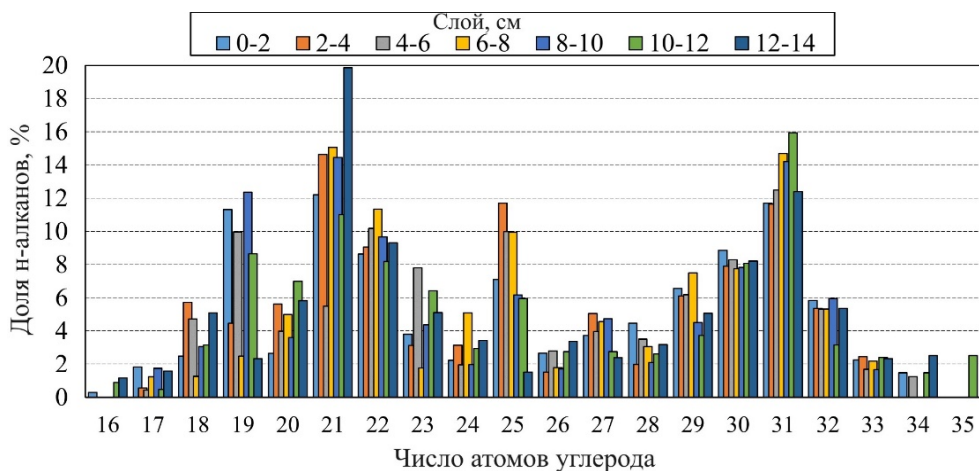


Рис. 8. Содержание n-алканов в колонке донных отложений Камышовой бухты (ст. 39)
Fig. 8. Content of n-alkanes in the bottom sediments column of Kamyshovaya Bay (station 39)

В вертикальном разрезе были идентифицированы n-алканы в диапазоне C_{16} – C_{34} (рис. 8), соединения C_{17} – C_{33} присутствовали во всех исследованных слоях. Изопреноидные алканы, пристан и фитан, были обнаружены в 100 % проб. Распределение n-алканов во всех исследованных горизонтах было бимо-

дальным. При преобладании автохтонных C_{19} (2–11 %) и C_{21} (5–20 %) подчиненную роль имел C_{17} (до 2 %), который, вероятно, является более биодоступным и подвергся трансформации. В значимых количествах также присутствовал бактериальный пик C_{22} (8–11 %). Наиболее выраженный аллохтонный пик приходился на C_{31} (12–16 %), что связывает углеводороды в донных отложениях с травянистой растительностью, соответствующей степному побережью данного района.

Для определения генезиса углеводородов в донных отложениях были рассчитаны диагностические индексы (табл. 3).

Т а б л и ц а 3
T a b l e 3

Значения маркеров генезиса n-алканов в вертикальном профиле донных отложений Камышовой бухты (ст. 39)
Values of n-alkane genesis markers in the vertical profile of bottom sediments in Kamyshovaya Bay (station 39)

| Маркеры / Markers | Слой, см / Layer, cm | | | | | | |
|------------------------------------|----------------------|-------|-------|------|-------|-------|-------|
| | 0–2 | 2–4 | 4–6 | 6–8 | 8–10 | 10–12 | 12–14 |
| <i>Pr/Ph</i> | 1,40 | 0,16 | 0,28 | 0,25 | 1,01 | 2,37 | 1,19 |
| <i>Ki</i> | 1,50 | 0,70 | 1,20 | 1,30 | 1,60 | 1,60 | 1,20 |
| <i>CPI₂</i> | 1,29 | 2,03 | 1,55 | 1,93 | 1,69 | 1,71 | 0,98 |
| <i>UCM/n-алканы / UCM/n-alkane</i> | 18,03 | 15,04 | 11,02 | 5,49 | 4,54 | 37,22 | 23,54 |
| <i>LWH/HWH</i> | 0,80 | 0,83 | 0,66 | 0,74 | 1,09 | 0,88 | 1,06 |
| <i>P_{ақ}</i> | 0,37 | 0,45 | 0,49 | 0,35 | 0,36 | 0,39 | 0,28 |
| <i>TAR</i> | 1,67 | 4,54 | 2,17 | 7,21 | 1,66 | 2,46 | 5,07 |
| <i>ACL</i> | 30,00 | 29,90 | 30,0 | 30,0 | 30,00 | 30,90 | 30,30 |
| <i>TMD</i> | 1,10 | 1,60 | 1,40 | 1,90 | 1,00 | 1,30 | 0,80 |
| C_{31}/C_{19} | 1,00 | 2,60 | 1,30 | 5,90 | 1,20 | 1,80 | 5,30 |
| C_{31}/C_{29} | 1,30 | 1,90 | 2,00 | 2,00 | 3,20 | 4,30 | 2,40 |

В толще донных отложений, за исключением слоев 2–4, 4–6, 6–8 см, отмечено преобладание пристана (преимущественно биогенного) над фитаном. В других слоях данное соотношение диагностирует наличие нефтяного загрязнения. Коэффициент изопреноидности *Ki* в слое 2–4 см соответствовал наличию слабо деградированных нефтепродуктов, в остальных слоях его значения указывали на присутствие нефти и нефтепродуктов средней степени деграда-

ции [17]. Таким образом, состав изопреноидных *n*-алканов вертикального разреза донных отложений бухты соответствует периодическому поступлению и дальнейшей деградации нефтяных углеводородов.

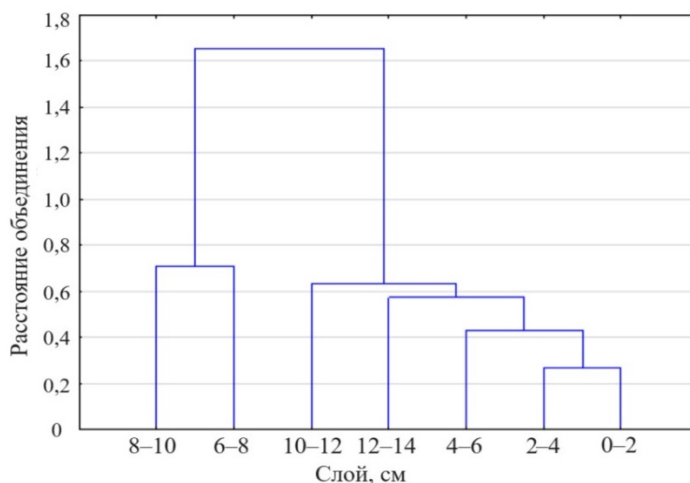
Значения величины CPI_2 , которые в высокомолекулярной области изменялись в интервале 0,98–2,03 (в среднем 1,60), могут указывать как на трансформированное нефтяное загрязнение, так и на биогенную природу ОВ [14, 26, 27].

Соотношение UCM/n -алканы изменялось в пределах от 4,54 до 37,22. Минимальные соотношения отмечены в слоях 6–8 и 8–10 см в период с 2001 по 2009 г. Максимальное значение этого соотношения (37,22) наблюдалось в слое 10–12 см, что соответствовало периоду 1996–2000 гг. Значения индекса LWH/HWH составили 0,66–1,09 при среднем 0,87, что указывает на поступление терригенного вещества [24].

Индекс P_{aq} варьировал от 0,28 до 0,49, что соответствует преимущественному накоплению аллохтонных соединений. Полученные значения индекса TAR изменялись от 1,66 до 7,21, что также свидетельствует о накоплении в донных отложениях аллохтонного вещества [25].

Средняя длина углеводородной цепи (ACL) изменялась в небольшом диапазоне 29,90–30,90, что характеризует стабильность процессов накопления и трансформации органического вещества в водоеме.

Индекс TMD со значениями 1,00–1,90 и отношение *n*-алканов C_{31}/C_{19} указывают на преимущественное захоронение в донных отложениях высокомолекулярных углеводородов.



Р и с. 9. Результаты кластерного анализа слоев донных отложений, отобранных в Камышовой бухте (ст. 39)

F i g. 9. Results of cluster analysis of the bottom sediments layers sampled in Kamyshovaya Bay (station 39)

С целью выявления периодов с различными характеристиками углеводородного фона донных отложений Камышовой бухты была проведена кластеризация горизонтов донных отложений (рис. 9) в соответствии с общим содержанием углеводородов, величиной UCM , концентрацией *n*-алканов.

За исследованный 30-летний период выделялись слои, соответствующие периоду 2000–2009 гг. (6–8 и 8–10 см), когда соотношение UCM/n -алканы было пониженным. Можно предполагать, что в этот период было изменение условий поступления и накопления углеводородов. При этом во все периоды исследований качество донных отложений характеризовало состояние бухты как благополучное.

Можно подытожить, что содержание углеводородов в различных по глубине залегания слоях донных отложений незначительно колебалось и находилось в пределах 8,0–37,0 мг/кг, что соответствует показателям для чистых акваторий. При этом выявлен хроматографически неразделимый фон, свидетельствующий о захоронении трансформированных органических соединений. На основании анализа хроматограмм алканов и отдельных геохимических маркеров преобладающим источником углеводородов в донных отложениях в течение последних 30 лет являлся природный поток органического вещества. При этом присутствуют следы трансформированной нефти.

Заключение

Камышовая бухта, несмотря на небольшой размер, имеет четкое районирование, которое, как показано в литературе, связано с различными условиями накопления органических веществ в донных отложениях. Вследствие этого углеводороды в донных осадках Камышовой бухты распределены неравномерно по акватории, образуется зона повышенного загрязнения в центральной части бухты. Зафиксированное распределение содержания углеводородов в донных отложениях бухты является следствием процессов, происходящих в полузамкнутой бухте, а также определяется неоднородностью гранулометрического состава донных отложений, в разной мере способствующего аккумуляции веществ различной природы. Концентрация углеводородов в донных отложениях колебалась от 27,6 до 98,5 мг/кг, что позволяет отнести их к слабозагрязненным. Судя по характеру хроматограмм, имеющих преобладающие пики, соответствующие природным источникам углеводородов, и отдельным геохимическим маркерам (LWH/HWH , P_{aq} , TAR , ACL , TMD , C_{31}/C_{19} , C_{31}/C_{29}), значения которых соответствуют преобладанию биогенного органического вещества, основным источником углеводородов в донных отложениях является поступление автохтонных и аллохтонных соединений. При этом зафиксированы маркеры (значения CPI_2 на отдельных станциях близки к 1, $Pr/Ph < 1$, повышенные значения Ki , UCM/n -алканы < 10) современного поступления нефти и нефтепродуктов.

Послойное исследование углеводородного состава донных отложений бухты показало, что в течение последних 30 лет они не были существенно загрязнены углеводородами. Преобладающим источником поступления углеводородов, по результатам анализа состава алканов и значений геохимических маркеров, так же как в поверхностном слое, являлось аллохтонное и автохтонное органическое вещество. Судя по значениям геохимических маркеров, диагностирующих нефтяное загрязнение, второстепенным источником углеводородов можно считать поступление нефти и нефтепродуктов.

Таким образом, как в прошедшие 30 лет, так и в настоящее время бухта Камышовая испытывает антропогенную нагрузку, которая претерпевала незначительные колебания в связи с уровнем экономической активности порта, при этом уровень загрязнения бухты остается невысоким.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мезенцева И. В., Мальченко Ю. А. Комплексный подход в организации мониторинга загрязнения морских вод в прибрежных акваториях Севастополя // Труды ГОИН. 2015. Вып. 216. С. 326–339. EDN YPDEPN.
2. Гидрохимическая характеристика отдельных бухт Севастопольского взморья / Е. А. Куфтаркова [и др.] // Труды Южного научно-исследовательского института рыбного хозяйства и океанографии. 2008. Т. 46. С. 110–117. EDN VSMAKD.
3. Санитарно-биологические исследования прибрежных акваторий юго-западного Крыма в начале XXI века / отв. ред. О. Г. Миронов, С. В. Алёмов. Симферополь : ИП «АРИАЛ», 2018. 270 с.
4. Кременчуцкий Д. А., Гурова Ю. С. Факторы формирования пространственного распределения природных и техногенных радионуклидов в донных отложениях Камышовой бухты, Севастополь // Морской гидрофизический журнал. 2023. Т. 39, № 5. С. 692–707. EDN FYRBGS.
5. Соловьёва О. В., Тихонова Е. А. Динамика содержания органического вещества в донных отложениях портовых акваторий Севастополя // Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. Биология. Химия. 2018. Т. 4 (70), № 4. С. 196–206. EDN YTABLV.
6. Окислительно-восстановительные условия и характеристики донных отложений бухт Севастопольского региона / Ю. С. Куринная [и др.] // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. 2022. № 1. С. 42–54. EDN ELPINK. <https://doi.org/10.22449/2413-5577-2022-1-42-54>
7. Основные результаты комплексных исследований в Азово-Черноморском бассейне и Мировом океане. Керчь : ЮГНИРО, 2008. 195 с.
8. Основные источники загрязнения морской среды Севастопольского региона / Е. И. Овсянный [и др.] // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. Севастополь, 2001. Вып. 2. С. 138–152. EDN KQOLRV.
9. 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.
10. Осадчая 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 RFONDX.
11. Venkatesan M. I., Kaplan I. R. Distribution and transport of hydrocarbons in surface sediments of the Alaskan Outer Continental Shelf // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1982. Vol. 46, iss. 11. P. 2135–2149. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90190-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90190-9)
12. Глязнецова Ю. С., Немировская И. А. Особенности распределения битумоидов в донных осадках Баренцева моря // Океанология. 2020. Т. 60, № 6. С. 945–953. EDN ONYTWK. <https://doi.org/10.31857/S0030157420050068>
13. Миронов О. Г., Кирюхина Л. Н., Алёмов С. В. Санитарно-биологические аспекты экологии севастопольских бухт в XX веке. Севастополь : ЭКОСИ-Гидрофизика, 2003. 185 с.
14. Каширцев В. А. Органическая геохимия нафтидов востока Сибирской платформы. Якутск : Изд-во СО РАН, 2003. 158 с.
15. Origin of hydrocarbons in the water of the river–sea mixing zone: A case study from the Chernaya River – The Sevastopol Bay, Black Sea / O. V. Soloveva [et al.] // Regional Studies in Marine Science. 2021. Vol. 45. 101870. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2021.101870>

16. *Peters K. E., Moldowan J. M.* The Biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. New Jersey : Prentice Hall, 1993. 363 p.
17. *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. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511524868>
18. *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.
19. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments / I. Tolosa [et al.] // *Marine Pollution Bulletin*. 2004. № 48, iss. 1–2. P. 44–60. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(03\)00255-8](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(03)00255-8)
20. *Миронов О. Г., Миловидова Н. Ю., Кирюхина Л. Н.* О предельно допустимых концентрациях нефтепродуктов в донных осадках прибрежной зоны Черного моря // *Гидробиологический журнал*. 1986. Т. 22, № 6. С. 76–78.
21. *Немировская И. А.* Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М. : Научный мир, 2013. 432 с.
22. *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>
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. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China / X.-C. Wang [et al.] // *Marine Pollution Bulletin*. 2006. Vol. 52, iss. 2. P. 129–138. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2005.08.010>
25. 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. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00081-4](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00081-4)
26. *Немировская И. А.* Углеводороды в водах и донных осадках Баренцева моря в период изменчивости ледового покрова // *Геохимия*. 2020. Т. 65, № 7. С. 679–692. <https://doi.org/10.31857/S0016752520070079>
27. Alkane and PAH provenance and potential bioavailability in coastal marine sediments subject to a gradient of anthropogenic sources in British Columbia, Canada / M. B. Yunker [et al.] // *Organic Geochemistry*. 2015. Vol. 89–90. P. 80–116. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2015.10.002>

Об авторах:

Соловьёва Ольга Викторовна, ведущий научный сотрудник, ФГБУН ФИЦ «Институт биологии южных морей им. А. О. Ковалевского РАН» (299011, Россия, г. Севастополь, пр. Нахимова, 2), кандидат биологических наук, **SPIN-код: 3114-7955, ORCID ID: 0000-0002-1283-4593, Scopus Author ID: 57416802600, ResearcherID: X-4793-2019, kozl_ya_oly@mail.ru**

Тихонова Елена Андреевна, ведущий научный сотрудник, ФГБУН ФИЦ «Институт биологии южных морей им. А. О. Ковалевского РАН» (299011, Россия, г. Севастополь, пр. Нахимова, 2), кандидат биологических наук, **SPIN-код: 3786-7334, ORCID ID: 0000-0002-9137-087X, Scopus Author ID: 57208495804, ResearcherID: X-8524-2019, tihonoval@mail.ru**

Гуров Константин Игоревич, научный сотрудник, отдел биогеохимии моря, ФГБУН ФИЦ МГИ (299011, Россия, г. Севастополь, ул. Капитанская, д. 2), кандидат географических наук, **SPIN-код: 5962-7697, ORCID ID: 0000-0003-3460-9650, ResearcherID: L-7895-2017, gurovki@gmail.com**