



УДК 550.47: 556.

УГЛЕВОДОРОДЫ ВОДЫ И ВЗВЕСИ В РАЙОНЕ ГЕОХИМИЧЕСКОГО БАРЬЕРА ДЕЛЬТА Р. ВОЛГА – СЕВЕРНЫЙ КАСПИЙ

© 2009. **Островская Е.В.¹, Немировская И.А.², Бреховских В.Ф.³, Монахов С.К.¹, Курапов А.А.⁴**

¹ Каспийский морской научно-исследовательский центр, Астрахань

² Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва

³ Институт водных проблем РАН, Москва

⁴ ООО «ЛУКОЙЛ-Нижневолжскнефть», Волгоград

На основе материалов, собранных в период 1998-2007 гг. показано, что геохимический барьер дельта р. Волга – мелководная зона Северного Каспия служит фильтром, препятствующим проникновению в открытое море природных и антропогенных углеводородов, поступающих с речными водами. Этим обстоятельством объясняется относительно низкий уровень загрязнения северного шельфа Каспийского моря и повышенная токсичность опресненных вод Северного Каспия по сравнению с морскими водами.

On the ground of data obtained in 1998 – 2007, it was demonstrated that the geochemical barrier of the Volga delta – the shallow water of the North Caspian – serves as a filter preventing natural and anthropogenic hydrocarbons from entering into the high sea with the river runoff. This circumstance explains a relevantly low level of the north Caspian offshore pollution and increased toxicity of desalinated water of the North Caspian in comparison to marine water.

Ключевые слова: углеводороды, вода, взвесь, Каспийское море, дельта Волги

Keywords: hydrocarbons, water, suspended matter, Caspian Sea, the Volga River delta

Введение. Каспийское море, углеводородные запасы которого по разным оценкам достигают 16-32 миллиардов баррелей [29], является одним из наиболее богатых нефтегазоносных районов в мире. Нефтедобыча на его берегах имеет богатую историю – первые нефтяные промыслы здесь появились еще в XIX в. Несмотря на значительное усовершенствование методов добычи и транспортировки нефти, а также развитие природоохранных технологий, проблема нефтяного загрязнения Каспийского моря продолжает оставаться одной из самых острых. Помимо загрязнения нефтяными углеводородами в результате интенсивной разработки и транспортировки углеводородного сырья, здесь возможны также и природные высачивания нефти [27] и образование углеводородов (УВ) в биогеохимических процессах (в настоящее время определяемые алифатические УВ по сложившейся терминологии приравниваются к нефтяным [2]. Особенно опасно нефтяное загрязнение для северной части Каспийского моря, наиболее высокопродуктивной в биологическом отношении, являющейся местом нагула и размножения ценных промысловых видов рыб.

Основными источниками загрязнения вод УВ здесь традиционно считаются прибрежная нефтеперерабатывающая промышленность, судоходство и сток р. Волги [27, 34, 10]. Северный Каспий является основным приемником пресных вод и аллохтонного органического вещества (ОВ), так как сюда поступает около 90% всего стока рек, впадающих в море. Только со стоком р. Волги в северную часть моря приносится 80% биогенного органического вещества [23]. По имеющимся данным [1], в трансформированных волжских водах, поступающих из авандельты, содержание растворенного $C_{орг}$ колеблется от 500 до 667 мкМ. К сожалению, пока нет оценок количеств природных УВ, поступающих в воду в результате прижизненных выделений растительными и животными организмами, а также в результате разложения автохтонного и аллохтонного ОВ.

Устьевая область р. Волги и северная часть Каспийского моря представляют собой особую систему природных фильтров, где подвергаются трансформации и осаждаются огромные массы веществ, выносимых в море с речным стоком [24]. Часть этих веществ задерживается высшей



водной растительностью волжской дельты, действие которой по ряду оценок сравнимо с действием всех очистных сооружений в бассейне р. Волги. Другая часть выносится в зону смешения речных и морских вод, которая, по определению А.П. Лисицына [5], представляет собой маргинальный фильтр, состоящий из трех основных ступеней в соответствии с их функциями: гравитационной, физико-химической и биологической.

Основная цель работы – исследование влияния процессов, происходящих в системе дельта р. Волги – Северный Каспий, на содержание и трансформацию растворенных и взвешенных форм УВ. В основу исследования положены материалы экспедиционных работ в дельте и отмелой зоне устьевого взморья р. Волги и западной части Северного Каспия в августе и 2007 г. Отбор проб воды проводился на 13 створах в рукавах дельты и на 40 морских станциях.

Район исследований в западной части Северного Каспия (Дагестанское побережье) представляет собой обширную акваторию, протянувшуюся: с севера на юг от Астраханского рейда до устья р. Сулак; с запада на восток – от островов Тюлений, Чечень и Аграханского полуострова до 15-метровой изобаты в северной части (выше о. Чечень) и до 20-метровой изобаты в южной части (ниже о. Чечень). Этот район интересен тем, что представляет собой продолжение волжской струи, прошедшей через геохимический барьер зоны смешения речных и морских вод. Отсюда трансформированные волжские воды поступают в глубоководные районы Каспийского моря.

В работе использованы также данные по содержанию УВ во взвешенном веществе, отобранном в дельте Волги и мелководной зоне Северного Каспия в период 2003-2006 гг., а также материалы производственного экологического мониторинга, проводимого нефтяной компанией «ЛУКОЙЛ» на Северном Каспии в 1998-2003 гг. (всего 12 экспедиций по 60-70 станций каждая).

Отбор и химический анализ проб на содержание УВ, (алифатических и полициклических ароматических углеводородов – ПАУ), органического вещества (ОВ) и токсичности воды проводился по аттестованным методикам [7, 12-18, 21].

Результаты исследований и обсуждение. Согласно данным, полученным летом 2007 г. в дельте р. Волги, концентрации УВ отличались большой изменчивостью в воде водотоков, так как стандартное отклонение составляет 33-58% от средней величины. Их содержание не превышало ПДК для рыбохозяйственных водоемов – 0,05 мг/л [11]. Напротив, в западной части Северного Каспия, отмечалось существенно более высокие концентрации УВ как в поверхностном, так и придонном слоях воды (табл. 1). Пространственное распределение УВ по морской акватории также было заметно более неоднородным, чем по дельтовым водотокам.

Таблица 1

Концентрации УВ в воде дельтовых водотоков р. Волги и западной части Северного Каспия в августе 2007 г., мг/л

Район		Среднее	Станд. откл.	% ,Cv	Макс.	Мин.
Дельта р. Волги		0,018	0,006	33	0,03	0,01
Западная часть Северного Каспия	пов.	0,12	0,07	58	0,36	0,06
	дно	0,08	0,04	50	0,24	0,03

Однако сравнение содержания УВ в водотоках дельты и в Северном Каспии в 2007 г. с данными предыдущих лет, указывает на заметное улучшение качества вод по этому показателю (табл. 2).

Таблица 2

Содержание УВ в воде водотоков дельты р. Волги, мг/л

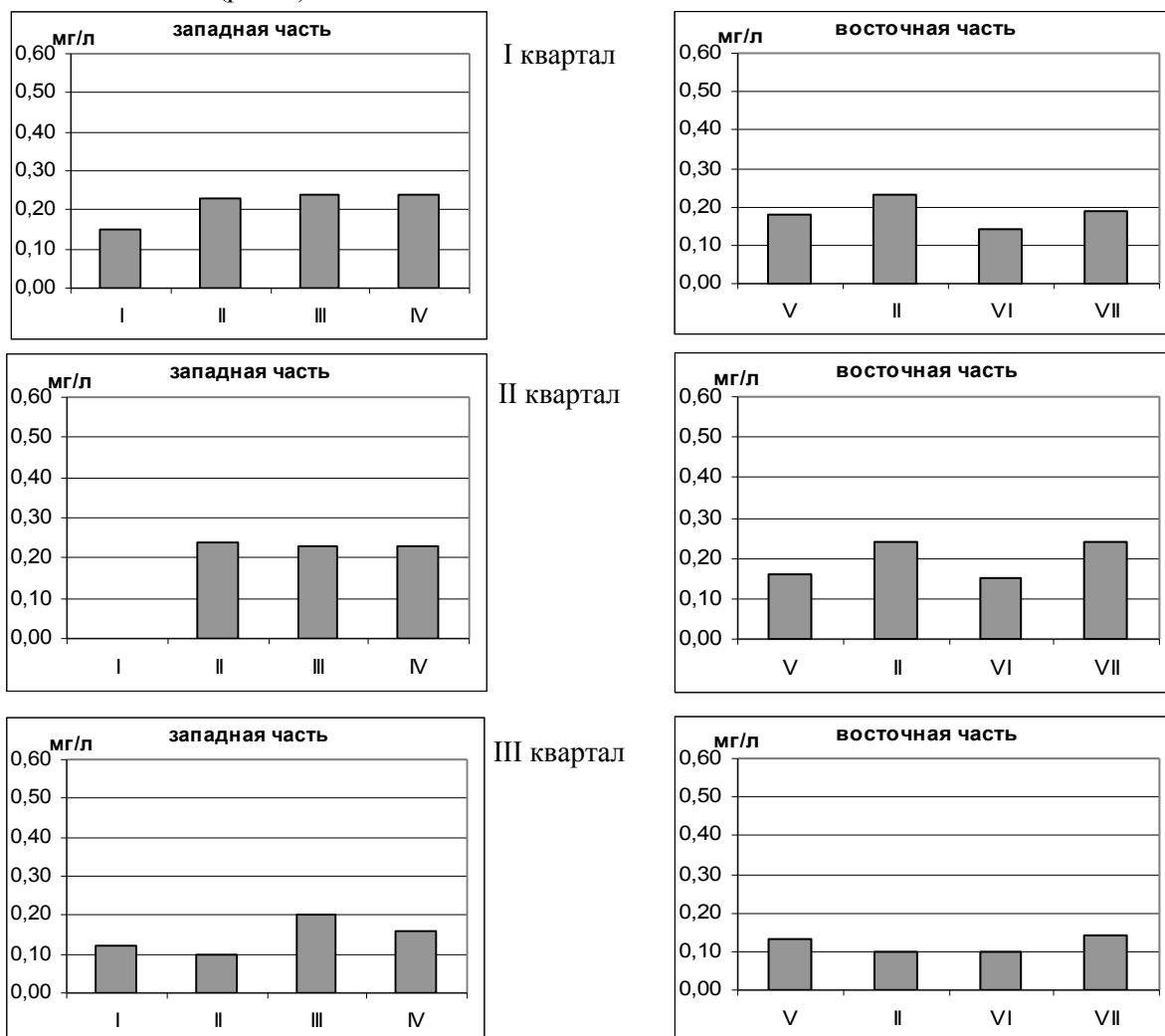
Район	1997	1998	1999	2000	2007
р. Волга, вершина дельты	0,061	0,68	0,87	-	0,02
р. Ахтуба	0,05	0,31	-	-	0,02
р. Бузан	0,11	0,16	0,13	-	0,02
р. Бахтемир – ВКК	0,15	0,15	0,308	0,546	0,01
р. Кизань – Кировский банк	0,2	0,158	0,172	0,121	0,03
Белинский банк	0,144	0,48	0,14	-	-



В среднем по дельте	0,103	0,323	0,324	0,337	0,02
Северный Каспий	0,1*	0,43*	0,21*	0,24*	0,1

* – по данным КаспНИРХ [22]

Общее снижение концентраций УВ в воде р. Волги по сравнению с последней декадой прошлого века и началом 2000-х гг. подтверждается и данными Росгидромета [3]. В период 1995-2004 гг. среднее содержание УВ в водах Нижней Волги составляло 0,2 мг/л, а в вершине дельты достигало 0,21 мг/л. В р. Ахтубе и восточной части дельты средняя концентрация была немного ниже – 0,16 мг/л. В целом более высокие концентрации УВ в воде были характерны для периода 1995-2000 гг. При этом содержание УВ отличалось довольно высокой пространственно-временной изменчивостью (рис. 1).



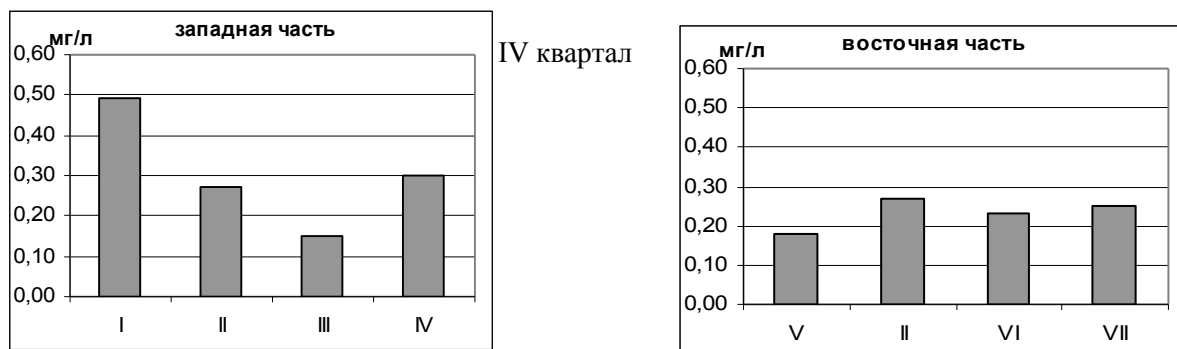


Рис. 1. Сезонная и пространственная изменчивость концентрации УВ (мг/л) в водах приустьевых участка и дельты Волги по данным наблюдений на постах Росгидромета за 1995-2004 гг.

Примечание: римскими цифрами обозначены элементы приустьевых участка и дельты р. Волги: I – приустьевый участок, р. Волга; II – вершина дельты; III – верхняя зона западной части дельты; IV – средняя зона западной части дельты; V – приустьевый участок р. Ахтуба; VI – верхняя зона восточной части дельты; VII – средняя зона восточной части дельты

Основной особенностью сезонной изменчивости является наблюдаемое практически во всех районах дельты Волги снижение содержания УВ к концу лета и существенное повышение в осеннюю межень (4 квартал). Поскольку экспедиционные исследования в 2007 г. на Нижней Волге проводились в августе, вполне вероятно, был зарегистрирован этот сезонный минимум концентраций.

Наиболее высокие концентрации УВ характерны для периода весеннего половодья при максимальных значениях водного стока, взвешенных и растворенных веществ. В этот период в воды реки попадают загрязнения в результате смыва их с берегов и с заливаемых водой полей дельты и Волго-Ахтубинской поймы. Поскольку объем водного стока и концентрация УВ в водотоках западной части дельты, как правило, выше, чем восточной [3], можно предположить, что основная часть стока УВ должна быть сосредоточена в западном секторе морского края дельты. Обоснованность этого предположения позволит установить дальнейший анализ данных по загрязнению вод западной части Северного Каспия.

В августе 2007 г. распресненные воды распространялись довольно узкой струей вдоль дагестанского побережья. При этом наблюдалось резкое изменение солёности воды на полигоне как в поверхностном, так и придонных слоях: соответственно 2,40 – 12,53‰; 4,45 – 13,11‰. Разница солёности между поверхностным и придонным слоями в среднем составляла 1,78‰, что может указывать на ограниченное смешивание поверхностных и придонных вод из-за наличия галоклина. В пространственном распределении УВ по исследуемой акватории отмечалась довольно значительная как вертикальная, так и горизонтальная неоднородность: более высокие их концентрации были характерны для поверхностного слоя в северной части полигона. В поверхностном горизонте распределение УВ контролируется солёностью, так как между этими величинами наблюдалась обратная зависимость ($r = -0,72$). Для придонного слоя зависимость между этими параметрами практически отсутствовала ($r = -0,32$). Таким образом, можно предположить, что УВ распространялись в волжской струе в основном в поверхностном слое. В придонном слое, судя по размытой картине распределения, проходило разбавление и трансформация ранее поступивших соединений. К тому же, пространственное распределение показывает, что часть УВ поступает в прибрежные воды из источников, расположенных на Дагестанском побережье. Здесь находятся выпуски водотоков дельты р. Терек, сельскохозяйственные угодья, населенные пункты, автомобильные и железные дороги и т.д. Разница концентраций для прибрежных и морских станций полигона наблюдалась как в поверхностных, так и в придонных водах и достигала 0,1 мг/л. Следует отметить, что влияние УВ, принесенных с волжским стоком, практически не распространяется севернее Аграханского полуострова.



В целом, количество УВ в воде Северного Каспия в августе 2007 г. было выше среденноголетних значений за период 1998-2003 гг., рассчитанных по данным производственного экологического мониторинга, проводимого нефтяной компанией «ЛУКОЙЛ» (табл. 3), хотя максимальные концентрации в это время были ниже, чем наблюдавшиеся ранее в этом районе. Вероятно, это может быть обусловлено дополнительным поступлением УВ из прибрежных источников. Однако и в этом случае концентрации УВ были ниже ПДК и значительно ниже концентраций наблюдаемых в припортовых акваториях и в судоходных районах [9].

Таблица 3

**Статистические параметры содержания УВ в воде Северного Каспия
в период 1998-2003 гг., мг/л**

Горизонт	Среднее	Станд. откл.	Макс.	Мин.
Поверхность	0,047	0,069	0,427	0,00
Дно	0,041	0,064	0,371	0,00

Согласно данным экологического мониторинга, полученных компанией «ЛУКОЙЛ», пресные воды в Северном Каспии являются более загрязненными УВ, чем собственно морские, поэтому речной сток можно рассматривать в качестве основного источника загрязнения (рис. 2). Известно, что в области смешения речных и морских вод содержание растворенных и взвешенных форм различных соединений контролируется изменением солёности [5]. Особенно активно здесь проходят процессы трансформации органических веществ. На начальном этапе смешения вод при $S < 2\text{‰}$ происходит увеличение концентраций УВ (рис. 2), обусловленное сорбцией эмульгированных компонентов взвесью (1-10 мкм) [8]. Этому способствует содержание в пресноводной части маргинального фильтра большого количества в воде взвеси, гуминовых, фульвокислот, железа и бактерий [6]. При солёности $> 2\text{‰}$ с потерей агрегативной устойчивости частиц взвесь осаждается, что приводит к уменьшению концентрации УВ. Затем в диапазоне солёности 5-7 ‰ в физико-химической сорбционной части маргинального фильтра их концентрации уменьшаются. После прохождения «иловой пробки» [6] при $S = 10-12\text{‰}$ на южной границе гидрофронта вновь происходит увеличение концентраций УВ в биологической части маргинального фильтра из-за развития планктона.

Как показано на рис. 2, аналогично изменениям концентраций УВ происходит изменение токсичности вод Северного Каспия, оцениваемые по величине (%) гибели тест-организмов планктонного вида жаброногих ракообразных *Artemia Salina L.* Это позволяет предположить, что токсичность воды в этом районе обусловлена в большой степени концентрациями в воде УВ. Кроме того, рис. 2 демонстрирует постепенное снижение токсичности вод по мере повышения солёности, т.е. область смешения пресных и солёных вод является фильтром, который освобождает воды от токсичных веществ, поступивших на взморье с речным стоком (токсичность 10 ‰ – это пороговая величина в контрольной, заведомо нетоксичной пробе).

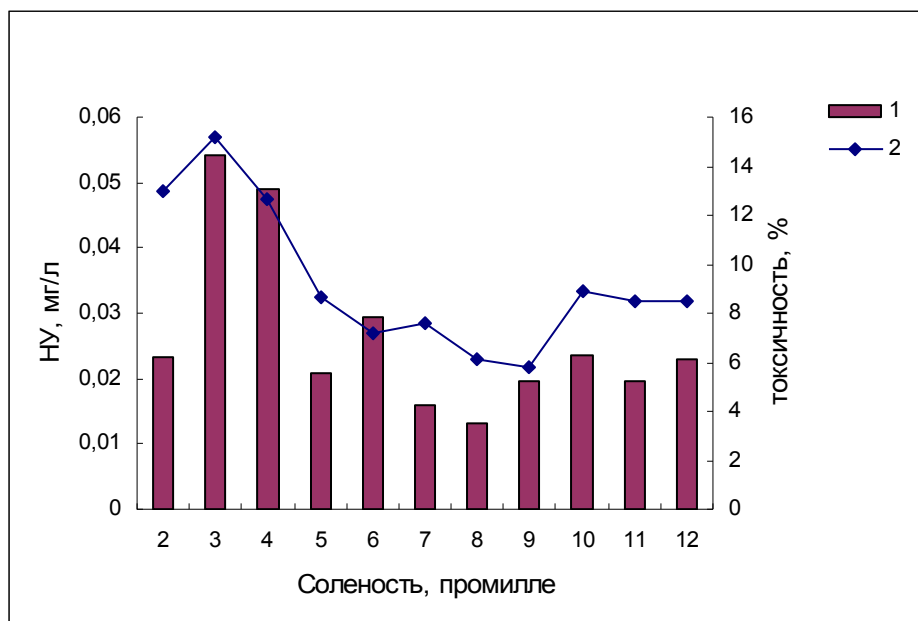


Рис. 2. Изменение средних за период 1998-2003 гг. концентраций нефтяных углеводородов и токсичности морской воды в зависимости от солености: 1 – УВ в нефilterованной воде; 2 – токсичность.

Расчеты показывают, что в среднем за указанный период количество УВ в воде Северного Каспия составляло только около 5 % суммарного содержания органического вещества (растворенного и взвешенного), что в целом свидетельствует о невысоком уровне загрязнения его вод УВ.

В 2006 г. был проведен отбор и анализ проб взвешенного вещества в дельте р. Волги и на ее устьевом взморье. Содержание органических соединений во взвеси изменялось в интервале: $C_{\text{орг}}$ – 0,18 - 5,77 мг/л; липидов – 0,13-0,71 мг/л, АУВ – 0,09-0,50 мг/л, ПАУ – 20-108,6 нг/л. Наиболее высокое загрязнение УВ на устьевом взморье Волги обнаружено в районе о. Тюлений, с максимумом в зоне дампинга грунта при очистке судоходного канала. В 2003 г. [10] в этом районе в донных осадках было установлено высокое содержание УВ в составе $C_{\text{орг}}$ – 39,4%, что обычно наблюдается в припортовых акваториях [9]. В современных морских донных осадках содержание УВ составляет лишь десятые, а иногда и сотые доли от $C_{\text{орг}}$ [8]. Высокие концентрации УВ во взвеси также обнаружены в рукаве Бахтемир и на выходе судоходного Волго-Каспийского канала (ВКК), что является следствием постоянного свежего нефтяного загрязнения в этих районах.

В мелководной зоне Северного Каспия липиды взвеси в основном состоят из УВ, и наблюдается жесткая зависимость между содержанием этих соединений: r (липиды – УВ) = 0,93. Их доля в составе липидов в среднем была 74,7%, с максимумом на выходе из ВКК – 95,3%, который объясняется обычно наблюдаемым повышением доли АУВ. Напротив, в составе $C_{\text{орг}}$ липиды не являлись доминирующей фракцией, так как в большинстве проб их доля не превышала 25% (в среднем 21,4%), а АУВ – 2,4% (в среднем – 16,5%). Исключение отмечалось в рукаве Бахтемир, где доля липидов и АУВ повышалась соответственно до 65,3 и 48,3%, что косвенно может свидетельствовать о включении нефтяных УВ. В районах, загрязненных нефтью, в липидах взвеси доля УВ обычно повышается [8].

УВ взвеси характеризовались монотонным распределением алканов, так как отношение нечетных к четным гомологам – СРІ (индекс нечетности в высокомолекулярной области) в большинстве проб колебалось в интервале 1,0-1,3, что характерно для УВ нефти и фитопланктона [31]. В интегральной пробе взвеси в районе о-ва Тюлений состав алканов имеет бимодальное распределение гомологов (рис. 3).

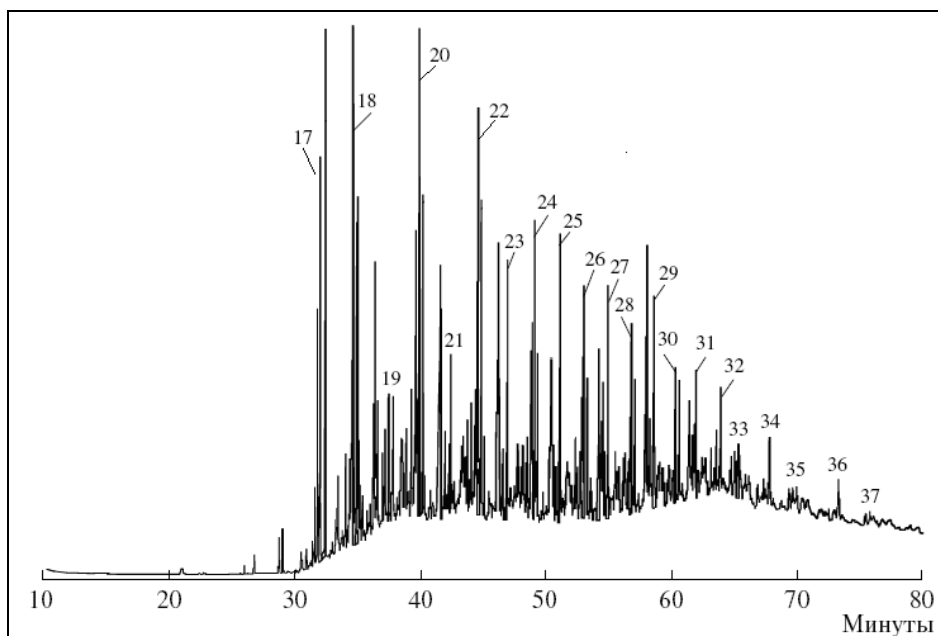


Рис. 3. Хроматограмма алканов интегральной пробы взвеси в районе о. Тюлений

В низкомолекулярной области максимум приурочен к $n\text{-C}_{17}\text{-C}_{18}$ (автохтонные алканы фитопланктона), а в высокомолекулярной – к нечетным гомологам $n\text{-C}_{25}\text{-C}_{27}$, $\text{CPI}=1,2$. Доминируют высокомолекулярные алканы: отношение $\sum(C_{12}+C_{22})/\sum(C_{23}+C_{37})=0,39$. Содержание пристан ($i\text{-C}_{19}$) выше, чем гептодекана, фитана ($i\text{-C}_{20}$) ниже, чем октадекана: отношение $i\text{-C}_{19}/n\text{-C}_{17}=1,32$; $i\text{-C}_{19}/n\text{-C}_{18}=0,67$; $i\text{-C}_{19}/i\text{-C}_{20}=1,52$ (пристан/фитан), что характерно для трансформированных автохтонных соединений [25, 31]. Однако зубчатая форма горба и наличие серии изо-соединений типично для остатков легких нефтепродуктов [8].

ПАУ, относятся к наиболее токсичным УВ, так как обладают канцерогенными и мутагенными свойствами. В природные воды они могут поступать из нефтяных, пирогенных и биогенных источников [19, 34]. Среднее содержание суммы ПАУ (89 нг/л) в воде Северного Каспия (табл. 4) выше, чем в открытых морских водах – 20 нг/л [8]. Известно, что концентрации полиаренов обычно повышаются в припортовых районах и в прибрежных зонах. Однако содержание наиболее токсичных ПАУ, имеющих преимущественно антропогенное происхождение и потому нормируемых, таких как нафталин, бенз(а)пирен, даже в максимальных концентрациях не превышали величин ПДК (4000 и 5 нг/л соответственно) [11] за весь период наблюдений, а часто было ниже порога определения.

Таблица 4

**Статистические параметры содержания ПАУ в воде Северного Каспия
в период 1998-2003 гг., нг/л**

ПАУ, нг/л	Среднее		Станд. откл.		Макс.		Мин.	
	пов	дно	Пов	дно	пов	Дно	Пов	дно
Нафталин	38,25	38,67	52,84	44,89	621,00	309,00	0,00	0,00
Бифенил	7,42	7,25	9,98	9,52	47,50	49,40	0,00	0,00
2-метилнафталин	15,97	15,27	21,14	19,02	173,00	176,00	0,00	0,00
2,6-диметилнафталин	1,43	1,30	2,46	2,44	13,00	21,00	0,00	0,00
Флуорен	3,41	3,25	4,35	3,98	34,40	27,56	0,00	0,00
Фенантрен	17,28	16,64	17,33	17,69	79,20	88,86	0,00	0,00



Антрацен	1,09	1,06	1,49	1,55	7,62	8,95	0,00	0,00
Флуорантен	1,98	1,86	1,91	1,86	8,37	9,63	0,00	0,00
Пирен	2,09	1,89	3,72	2,44	76,00	15,04	0,00	0,00
Бенз(а)антрацен	0,41	0,44	0,61	0,68	3,30	4,63	0,00	0,00
Хризен	0,47	0,52	0,69	0,90	6,08	7,30	0,00	0,00
Бенз(б)флуорантен	0,25	0,25	0,33	0,33	2,06	2,32	0,00	0,00
Бенз(к)флуорантен	0,19	0,21	0,25	0,25	1,44	1,61	0,00	0,00
Бенз(а)пирен	0,11	0,11	0,32	0,29	2,70	2,02	0,00	0,00
Сумма ПАУ	89,14	88,71	82,65	72,53	685,80	512,92	0,00	2,09

В целом, среднее за период 1998-2003 гг. содержание доминантных ПАУ в воде Северного Каспия уменьшалось в последовательности (в % от суммы): нафталин (43,5) > фенантрен (19,1) > 2-метилнафталин (17,6) > бифенил (8,3) > флуорен (3,7) > пирен (2,24) > флуорантен (2,16) > 2,6-диметилнафталин (1,5) > антрацен (1,2) > хризен (0,6) > бенз(а)антрацен (0,5) > бенз(б)флуорантен (0,3) > бенз(к)флуорантен (0,2) > бенз(а)пирен (0,12). Нефтяной генезис полиаренов отражает повышенное содержание нафталина и его алкилированных гомологов [28, 34]. При поступлении нефтяных полиаренов в больших количествах или при активной трансформации в диагенетических процессах соотношение фенантен/антрацен обычно > 10 (в данном случае, в среднем за период – 15,8). Кроме того, для определения нефтяного генезиса полиаренов используется отношение нафталин/фенантрен [28], которое при значениях >1 (в данном случае, в среднем 2,3) маркирует невыветренные нефтепродукты.

В продуктах высокотемпературного пиролиза органического сырья доминируют пери-конденсированные (пирен, бенз(а)пирен и т.д.). Поэтому отношение флуорантен/пирен при значениях <1 маркирует поступление пирогенных полиаренов. Согласно полученным данным (табл. 4) концентрации пирена в среднем незначительно превышают содержание флуорантена (в среднем 0,97), т.е. исследованный район мог подвергаться загрязнению в рассматриваемый период времени не только нефтяными, но и пирогенными полиаренами.

В отличие от суммы УВ, содержание которых заметно снижается в зоне смешения вод, происходит увеличение концентраций ПАУ на мористых станциях в диапазоне солености 6-9‰ (рис. 4).

Однако величины концентраций этих соединений в воде не столь высоки, чтобы оказывать влияние на качество вод исследуемой акватории, так как токсичность вод в зоне смешения увеличивается незначительно (рис. 2).

Как показано на рис. 4, изменения в концентрациях отдельных ПАУ происходят практически синхронно с изменением содержания в воде взвешенного органического вещества (ВОВ). Однако, если концентрации ВОВ в зоне смешения (сорбционная часть фильтра) выше, чем в морской области, содержание некоторых ПАУ имеет, наоборот, тенденцию к повышению.

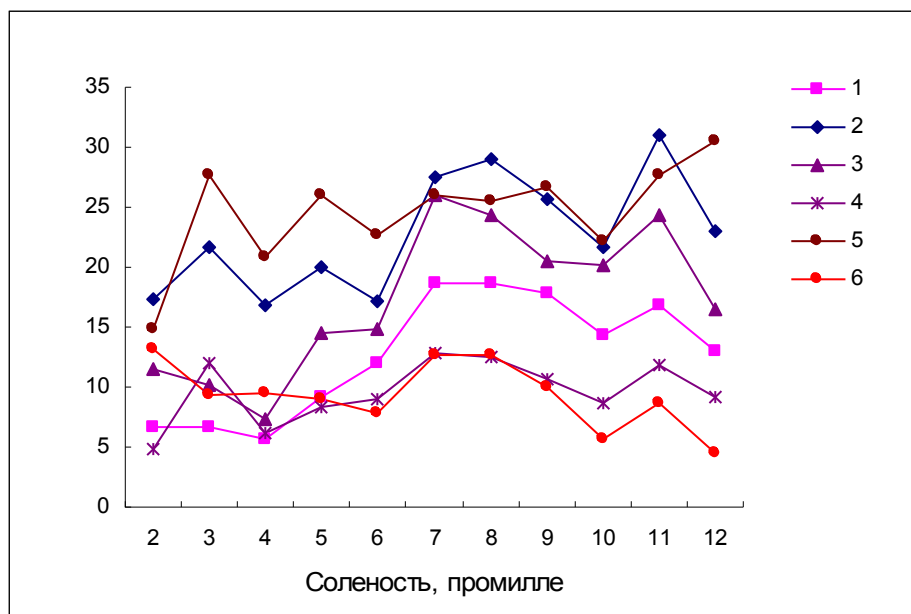


Рис. 4. Изменение средних за период 1998-2003 гг. концентраций некоторых ПАУ (нг/л) и взвешенного органического веществ (мг/л) в зависимости от солености:

1 – антрацен*10; 2 – пирен*10; 3 – фенантрен; 4 – 2-метилнафталин; 5 – нафталин; 6 – БОВ*10

Несмотря на это, наблюдается связь между распределением индивидуальных полиаренов и БОВ ($r=0,51\div0,79$), причем более высокие коэффициенты корреляции характерны для придонного слоя. Это позволяет предположить образование этих ПАУ в процессах трансформации ОВ непосредственно в зоне смешения пресных и соленых вод. Исключение наблюдается для нафталина, бифенила, антрацена, хризена и бенз(к)флуорантена. Для всех определяемых ПАУ корреляции с содержанием растворенной органики были статистически незначимы ($r\geq\pm0,3$).

Принимая во внимание важность взвешенного вещества как вероятного транспортного механизма в процессах трансформации и переноса углеводородов в зоне геохимического барьера, было необходимо установить основные особенности и изменения его состава при прохождении зоны смешения. Это было сделано на основе материалов экспедиционных работ, проведенных летом 2006 г. Содержание суммы ПАУ во взвеси Северного Каспия в этот период в среднем составило 43,7 нг/л, и как выше отмечалось для его вод, было больше, чем в водах открытого моря – 20 нг/л [8]. Изменение концентраций ПАУ в общих чертах повторяет распределение липидов и УВ (рис. 5), что может указывать на одинаковые источники их формирования, или высокую степень трансформации различных классов УВ.

Считается, что АУВ поступают в морскую среду при синтезе фитопланктоном или с нефтяным загрязнением, а ПАУ – образуются в пиролитических процессах или при абиогенном природном синтезе [19, 27, 33, 34]. В конце лета с увеличением температуры воздуха и воды происходит разложение наименее стойких УВ [30]. Поэтому количество и состав УВ определяют не только источники их эмиссии, но и их устойчивость в морской среде [19]. Предполагается также возможность селективного перехода легких полиаренов из растворенной формы во взвесь путем сорбции и соосаждения или биоаккумуляции и биоосаждения [32].

Вследствие этих причин содержание доминантных ПАУ во взвеси в исследованном районе в среднем уменьшалось в последовательности (в %): фенантрен (34,4)>флуорантен (20,1) >нафталин (10,8)>бенз(а)антрацен (9,6) >пирен (9,4) >антрацен (7,5) >хризен (6,5)> бенз(а)пирен (1,5) >перилен (1,1).

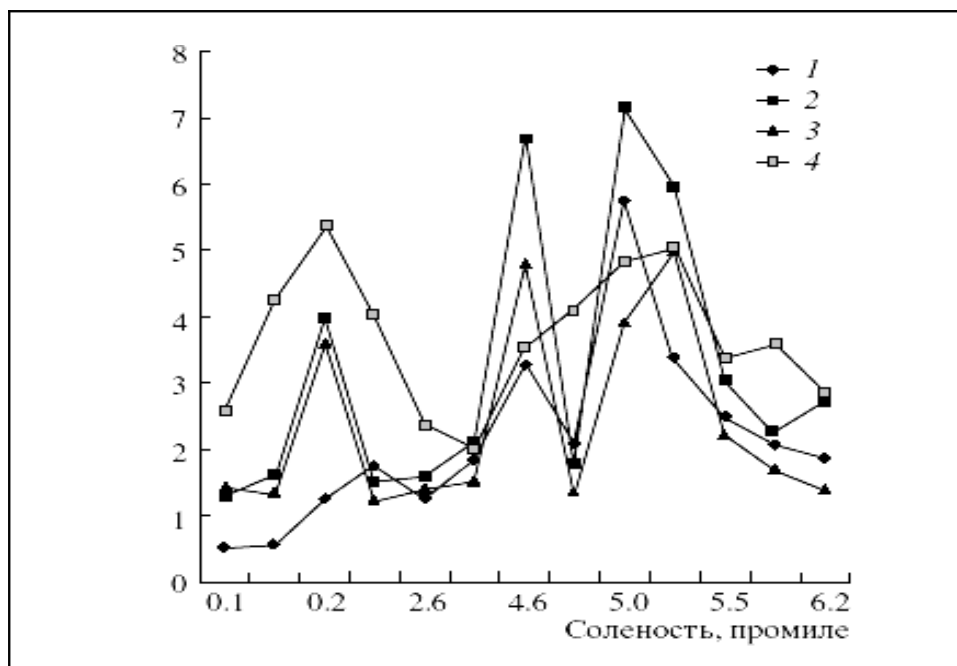


Рис. 5. Изменение концентраций органических соединений во взвеси в зависимости от солености морской воды:

1 – Сорг, мг/л; 2 – липиды, мкг/л*10; 3 – АУВ, мкг/л*10; 4 – сумма ПАУ, нг/л*0,1

В речных водах ОВ взвеси обычно имеет терригенную природу [4]. В Северном Каспии на терригенное ОВ накладывается поступление антропогенных соединений, что приводит не только к увеличению концентраций УВ во взвеси, но и к изменению их состава. Под действием физических и биогеохимических процессов нефтяные алканы деградируют, особенно быстро в поверхностных водах [8, 30]. В самой фильтрационной взвеси редко доминируют автохтонные АУВ, чаще всего высокомолекулярная антропогенная группа с примесями компонентов морского происхождения [31], так как содержание (по весу) в них пелитовой фракции ничтожно [4]. Поэтому во всех пробах взвеси преобладают высокомолекулярные гомологи, типичные для прибрежных макрофитов и травянистых растений. Эти УВ обладают большой способностью к гидрофобному связыванию на границе раздела фаз вода – взвесь, по сравнению с низкомолекулярными. Лишь по мере выпадения всех фракций взвеси (включая мелкоалевритовую) в конечной стадии седиментации можно фиксировать поступление на дно нефтяных АУВ.

В противоположность УВ, в составе ПАУ взвеси, как впрочем, и в целом в воде, доминируют легкие гомологи – фенантрен и нафталин. Фенантрен генерируется в почвах из погребенной биомассы [19, 35] и его высокое содержание во взвеси так же, как состав АУВ, подтверждает наземное происхождение эолового материала. Нафталин и его гомологи относятся к доминирующим аренам в нефтепродуктах [30, 33, 34]. Высокие концентрации флуорантена могут быть обусловлены как антропогенным влиянием [25, 26], так и трансформацией состава ПАУ при дальнем атмосферном переносе [8], так как флуорантен обладает большой стабильностью [19]. Следовательно, как состав УВ, так и ПАУ в воде и взвеси исследуемого района имеет смешанный генезис.

Заключение. Проведенные исследования показывают, что в зоне смешения вод устьевой области р. Волги состав УВ претерпевает закономерные изменения за счет трансформации и выпадения как антропогенных, так и природных соединений. В результате следует ожидать высокую степень аккумуляции УВ в донных отложениях физико-химической части маргинально-



го фильтра, в области лавинной седиментации. Например, до 80% АУВ, как правило, выводится в осадок на границе река-море [8].

В целом, обобщение данных, полученных в 1998-2007 гг., подтверждает, что геохимический барьер дельта р. Волга – мелководная зона Северного Каспия действительно служит фильтром, препятствующим проникновению в море антропогенных УВ. Видимо поэтому, несмотря на то, что р. Волга выносит столь значительное количество антропогенных соединений, северный шельф относится к наименее загрязненным районам Каспийского моря [36], и токсичность морских вод гораздо ниже, чем распресненных.

Библиографический список

1. Агатова А.И., Кирпичев К.Б., Лапина Н.М. и др. Органическое вещество Каспийского моря // Океанология. 2005. Т.45. №6. – С.841-850.
2. Израэль Ю.А., Цыбань А.В., Антропогенная экология океана. – Л.: Гидрометеиздат, 1989. – 528 с.
3. Изучение и обзор стока основных загрязняющих веществ из Волжского каскада. Сводный отчет по проекту № RER03G31 (00034997). – Москва, 2006. – 119 с.
4. Кравчишина М.Д. Вещественный состав водной взвеси Белого моря. Автореф. на соиск. уч. ст. к.г.-м.н. – М.: ИО РАН, 2007. – 35 с.
5. Лисицын А.П. Маргинальный фильтр океанов // Океанология. 1994. Т.34. № 5. – С. 735 -747.
6. Лисицын А.П. Потоки осадочного вещества и загрязнений в Мировом океане и методы глобального мониторинга // Вехи кризиса. – М.: Наука, 2004. Вып. 2. – С. 133-193.
7. Методы исследования органического вещества в океане / Под ред. Романкевича Е.А. – М.: Наука, 1980. – 343 с.
8. Немировская И.А. Углеводороды в океане (снег-лед-вода-взвесь-донные осадки). – М.: Научн. мир, 2004. – 328 с.
9. Немировская И.А. Углеводороды Белого моря (пути поступления, формы миграции, генезис) // Геохимия. 2005. №5. – С. 542-554.
10. Немировская И.А., Бреховских В.Ф. Генезис углеводородов во взвеси и донных осадках северного шельфа Каспийского моря // Океанология. 2008. Т.48. № 1. – С. 48-58.
11. Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. – М. Изд-во ВНИРО, 1999.
12. РД 52.17.262.91 Методы отбора, обработки и концентрирования проб морской воды, льда, снежного покрова, донных отложений и образцов зообентоса в условиях морских экспедиций.
13. РД 52.10. 243-92 Руководство по химическому анализу морских вод.
14. РД 52.24.454-93 Методические указания. Определение нефтяных компонентов в водах с использованием хроматографии в сочетании с ИК-фотометрией и люминесценцией.
15. РД 52.10.556-95 Методические указания. Определение загрязняющих веществ в пробах морских донных отложений и взвеси.
16. РД 52.18.595-96 Федеральный перечень методик выполнения измерений, допущенных к применению при выполнении работ в области мониторинга загрязнения окружающей природной среды.
17. РД 118.02.7-88 Определение взвешенных веществ в природных водах.
18. РД 118-02-90. Методическое руководство по биотестированию воды. М.: Госкомприрода СССР, 1991. С. 47. Группа Т 58.
19. Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. – Л.: Гидрометеиздат, 1988. – 224 с.
20. Романкевич Е.А. Геохимия органического вещества в океане. – М.: Наука, 1977. – 256 с.
21. Руководство по определению методами биотестирования токсичности воды, донных отложений, загрязняющих веществ и буровых растворов. – М.: Минприродресурсы, 2000.
22. Рыбохозяйственные исследования на Каспии. – Астрахань, КаспНИРХ. 1998-2001.
23. Шиганова Т.А., Сапожников В.В. Мусаева Э.И. и др. Условия, определяющие распределения гребневика MNEMIOPSIS LEIDYI и его воздействие на экосистему Северного Каспия // Океанология. 2003. Т.43. № 5. – С. 716-733.
24. Экологическая политика ОАО «ЛУКОЙЛ» на Каспийском море. Т 2. Охрана окружающей среды при поиске, разведке и добыче углеводородного сырья в северной части Каспийского моря. – Астрахань, 2003. – 256 с.
25. Bouloubassi I., Saliot A. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAN, LAB, PAH) // Oceanol. Acta. 1993. V. 16. – P. 145-161.
26. Culotta L., De Stefano C., Gianguzza A. et al The PAH composition of surface sediments from Stagnone coastal lagoon, Marsalla (Italy) // Mar. Chem. 2006. V. 99. № 1-7. – P. 117-127.
27. Dumont H.J. Caspian Lake: history, biota, structure, and function // Limnol. Oceanogr. 1998. V. 43. – P. 44-52.
28. Dahle S., Savinov V., Matishov G.G., et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bottom sediments of the Kara Sea shelf, Gulf of Ob and Yenisei Bay // Science of the Environment. 2003. V. 36. – P. 57-71.
29. Effimov I. The oil and gas resource base of the Caspian region// J. of Petroleum Science Eng. 2000. V. 28. – P. 157-159.
30. GESAMP (Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of marine pollution) Impact of oil and related chemicals on the marine environment / Reports and Studies 1993. № 50. IMO. – London, 1993. – 180 p.
31. Kennicutt M.C., Jeffrey L.M. Chemical and GC-MS characterization of marine dissolved lipids // Mar.Chem. 1981. №10. – P. 367-387.
32. Lipiatou E., Marty J., Saliot A. Sediment trap fluxes and transport of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mediterranean Sea // Mar. Chem. 1993. V.44. – P. 43-54.
33. Oros D.R., Ross J.M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in San Francisco Estuary sediments // Mar. Chem. 2004. V. 86. № 3-4. – P. 169-184.
34. Tolosa I., Mora S., Sheikholeslami M.R., Villeneuve J.P. et al. Aliphatic and Aromatic