

ФГБУН «Институт водных проблем РАН»  
ФГБУ «Каспийский морской научно-исследовательский центр»  
ООО «Центр экологического мониторинга и аудита»

# **ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА В ВОДАХ ВОЛЖСКО-КАСПИЙСКОГО БАССЕЙНА**



Астрахань 2017

ФГБУН «Институт водных проблем РАН»  
ФГБУ «Каспийский морской научно-исследовательский центр»  
ООО «Центр экологического мониторинга и аудита»

---

# **Загрязняющие вещества в водах Волжско-Каспийского бассейна**

Ответственные редакторы:  
Доктор технических наук, профессор В.Ф. Бреховских  
Кандидат географических наук Е.В. Островская

Астрахань  
2017

УДК 556.5

ББК 26.22

314

**АВТОРЫ:** В.Ф. Бреховских, Е.В. Островская, З.В. Волкова, С.К. Монахов, В.М. Перекальский, Н.Н. Абрамов, И.А. Немировская, А.В. Савенко, О.С. Покровский, А.И. Агатова, Н.М. Лапина, Н.И. Торгунова, В.С. Брезгунов, Н.В. Петрова, Л.В. Курдина, А.А. Курапов, С.А. Зубанов, Л.Ф. Непоменко

**Загрязняющие вещества в водах Волжско-Каспийского бассейна /** Отв. ред. В.Ф. Бреховских, Е.В. Островская. – Астрахань: Издатель: Сорокин Роман Васильевич, 2017. – 408 с.

**ISBN: 978-5-91910-527-5**

В книге представлены результаты многолетних (1978-2014 гг.) исследований качества водной среды Волжско-Каспийского бассейна, выполненных ИВП РАН, КаспМНИЦ, ИО РАН, ВНИРО и др. Рассмотрены основные источники загрязнения Нижней Волги и Каспийского моря, особое внимание уделено проблеме влияния речного стока на формирование на загрязнение дельтовых водотоков и Северного Каспия. Представлен анализ современных уровней накопления приоритетных загрязняющих веществ (углеводородов и тяжелых металлов) в воде и донных отложениях бассейна, а также особенностей их пространственно-временного распределения и форм миграции. Для оценки влияния сточных вод и ливневых стоков населенных пунктов использованы методы математического моделирования. Большое внимание уделено процессам, происходящим в зоне смешения речных и морских вод. Рассмотрены пространственное распределение, качественный состав и трансформация органического вещества в водах Каспийского моря, а также процессы, влияющие на биологическую продуктивность его акватории.

Книга предназначена для специалистов в области мониторинга и охраны водных ресурсов.

**РЕЦЕНЗЕНТЫ:**

доктор географических наук, профессор П.И. Бухарицин (АГТУ)

доктор биологических наук, профессор А.Ф. Сокольский (АГТУ)

©ФГБУН «Институт водных проблем РАН», 2017

©ФГБУ «КаспМНИЦ», 2017

©ООО «Центр экологического мониторинга и аудита», 2017

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НИЖНЕЙ ВОЛГИ И ОСНОВНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЕЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ( <i>З.В. Волкова</i> ) .....	11
1.1 Гидрографическая сеть дельты Волги.....	12
1.2 Морфология и гидрография устьевого взморья.....	14
1.3 Основные источники загрязнения Волжского бассейна и Нижней Волги .....	15
ГЛАВА 2. ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА В ВОДАХ НИЖНЕЙ ВОЛГИ И ДЕЛЬТЫ РЕКИ.....	23
2.1 Тяжелые металлы в водах Нижней Волги и дельты реки ( <i>Е.В. Островская, В.Ф. Бреховских, З.В. Волкова</i> ).....	23
2.2 Углеводороды в воде ( <i>В.Ф. Бреховских</i> ).....	32
2.3 Многолетние изменения содержания загрязняющих веществ в воде Нижней Волги и дельты реки ( <i>В.Ф. Бреховских, З.В. Волкова, С.К. Монахов, Е.В. Островская</i> ).....	36
2.4 Оценка загрязненности вод Нижней Волги и ее дельты с использованием комплексных показателей ( <i>З.В. Волкова</i> ).....	51
ГЛАВА 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПОТОКЕ И ОЦЕНКА РАЗМЕРОВ ЗОНЫ ВЛИЯНИЯ КРУПНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЦЕНТРОВ ( <i>В.М. Перекальский, Н.Н. Абрамов</i> ).....	56
3.1 Постановка задачи моделирования течения и массопереноса ЗВ в водном объекте.....	57
3.2 Моделирование влияния сточных вод и ливневого стока на качество воды в реке.....	61
3.3 Моделирование процесса аварийного распространения загрязняющих веществ.....	64
3.4 Математическое моделирование переноса гидрофобных легких фракций нефти на поверхности водного объекта при использовании боновой защиты.....	65
ГЛАВА 4. НАКОПЛЕНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВОДОТОКОВ НИЖНЕЙ ВОЛГИ.....	72
4.1 Краткая характеристика донных отложений русловой части Нижней Волги и рукавов дельты ( <i>В.Ф. Бреховских</i> ).....	72

4.2 Тяжелые металлы в донных отложениях русловой части Нижней Волги и водотоков дельты (В.Ф. Бреховских, З.В. Волкова, Е.В. Островская, С.К. Монахов).....	75
4.3 Углеводороды в донных отложениях дельты (И.А. Немировская, В.Ф. Бреховских).....	105
ГЛАВА 5. МИГРАЦИЯ РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ В ДЕЛЬТОВЫХ ВОДОТОКАХ (А.В. Савенко, В.Ф. Бреховских, О.С. Покровский).....	117
5.1 Основной солевой состав и биогенные элементы.....	118
5.2 Микроэлементы.....	124
ГЛАВА 6. ВЫСШАЯ ВОДНАЯ РАСТИТЕЛЬНОСТЬ В ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ И ОТМЕЛОЙ ЗОНЕ УСТЬЕВОГО ВЗМОРЬЯ.....	132
6.1 Зарастаемость мелководного взморья Волги (Г.Ф. Красножон, Е.Э. Ковалев).....	132
6.2 Высшая водная растительность как биологический фильтр (А.В. Савенко, В.Ф. Бреховских).....	148
ГЛАВА 7. РОЛЬ РЕЧНОГО СТОКА В ФОРМИРОВАНИИ ПОТОКОВ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ.....	158
7.1 Влияние речного стока на содержание загрязняющих веществ в реке Волге (В.Ф. Бреховских, З.В. Волкова).....	158
7.2 Особенности режима формирования качества вод Нижней Волги (В.Ф. Бреховских, З.В. Волкова, Е.В. Островская, Н.В. Петрова, Л.В. Курдина).....	168
7.3 Влияние речного стока на распределение тяжелых металлов в водах устьевого взморья (Е.В. Островская, З.В. Волкова, В.Ф. Бреховских).....	180
7.4 Динамика потоков загрязняющих веществ в дельты р. Волги (В.Ф. Бреховских, З.В. Волкова, С.К. Монахов).....	189
ГЛАВА 8. МИГРАЦИЯ ВЕЩЕСТВ В ЗОНЕ СМЕШЕНИЯ РЕЧНЫХ И МОРСКИХ ВОД (А.В. Савенко, В.Ф. Бреховских, О.С. Покровский).....	202
8.1 Изотопный состав воды.....	202
8.2 Растворенные микроэлементы.....	207
8.3 Углеводороды взвеси в зоне смешения (И.А. Немировская).....	225
ГЛАВА 9. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ КАСПИЙСКОГО МОРЯ (Е.В. Островская, С.К. Монахов).....	236
9.1 Физико-географическая характеристика.....	236
9.2 Температура и соленость вод Северного Каспия.....	237
9.3 Зона смешения волжских и морских вод.....	241

9.4 Течения в Северном Каспии.....	244
9.5 Геологическое строение, осадконакопление и минералогия донных отложений Северного Каспия.....	246
9.6 Основные источники загрязнения.....	248
9.7 Материалы и методы исследований.....	249
9.8 Оценка поверхностного химического стока в Каспийское море.....	251
ГЛАВА 10. ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В МОРСКОЙ СРЕДЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ КАСПИЙСКОГО МОРЯ ( <i>Е.В. Островская, А.А. Курапов, С.К. Монахов, С.А. Зубанов, Л.Ф. Непоменко</i> ).....	258
10.1 Тяжелые металлы в воде северо-западной части Каспийского моря.....	258
10.2 Тяжелые металлы в донных отложениях северо-западной части Каспийского моря.....	280
ГЛАВА 11. УГЛЕВОДОРОДЫ В МОРСКОЙ СРЕДЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ КАСПИЙСКОГО МОРЯ ( <i>Е.В. Островская, А.А. Курапов, С.К. Монахов, С.А. Зубанов, Л.Ф. Непоменко</i> ).....	304
11.1 Углеводороды в воде северо-западной части Каспийского моря.....	304
11.2 Углеводороды в донных отложениях северо-западной части Каспийского моря.....	326
ГЛАВА 12. ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА И ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В МОРСКОЙ СРЕДЕ СРЕДНЕГО И ЮЖНОГО КАСПИЯ.....	349
12.1 Органическое вещество как показатель качества и продуктивности морских вод ( <i>А.И. Агатова, Н.В. Лапина, Н.И. Торгунова</i> ).....	349
12.1.1 Пространственно-временное распределение органического вещества.....	349
12.1.2 Распределение основных биохимических компонентов РОВ и ВОВ.....	361
12.1.3 Скорости трансформации органического вещества и регенерации биогенных элементов.....	365
12.1.4 Биологическая продуктивность.....	369
12.2 Углеводороды в донных отложениях Среднего и Южного Каспия ( <i>И.А. Немировская</i> ).....	371
12.3 Влияние микроэлементов в поровых водах донных отложений Каспийского моря на качество его среды ( <i>В.С. Брезгунов</i> ).....	379
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	386
ЛИТЕРАТУРА.....	390

## ВВЕДЕНИЕ

Современное хозяйственное использование Нижней Волги и Каспийского моря, а также необходимость решения природоохранных задач в этом регионе предъявляют возрастающие требования к гидрологическим и гидрохимическим характеристикам водных объектов. Это ставит в число приоритетных задачу изучения динамики объемов стока воды, химических показателей воды и донных отложений, водных биоценозов с целью оценки их изменений за последние 30 лет. За этот период произошли значительные изменения качества вод Волжско-Каспийского бассейна, его экологического состояния. Они были вызваны изменениями природных факторов, климатических условий и хозяйственной деятельности субъектов Российской Федерации.

Современное состояние бассейна Волги характеризуется целым комплексом взаимосвязанных социальных, экономических и экологических проблем. В течение многих десятилетий здесь концентрировался основной промышленный, энергетический и сельскохозяйственный потенциал страны и шла интенсивная урбанизация территории. Слабо учитывались реальные возможности адаптации экологических систем бассейна к большим антропогенным нагрузкам. Современное антропогенное влияние на водную систему Нижней Волги характеризуется усилением влияния отдельных отраслей (в частности, нефтегазового комплекса в дельте), ухудшением состояния флота, сопровождающимся периодическими разливами нефтепродуктов, сбросом в водоемы промышленных и бытовых сточных вод, значительным поступлением загрязняющих веществ из рассеянных источников и др. Наибольшее влияние на загрязнение Нижней Волги оказывают Волгоградская и Астраханская области. Однако при анализе объемов сбрасываемых сточных вод за период 2003-2014 гг. выявляются заметные различия между этими областями. Количество сточных вод, поступающих с территории Волгоградской области, всегда было выше, чем с территории Астраханской, но в последние пять лет здесь наметилась явная тенденция к снижению. В 2010 г. произошло резкое увеличение объема сточных вод с территории Астраханской области, хотя в дальнейшем также наблюдалось его снижение. Тем не менее, уровень 2014 г. остался выше в 1,5 раза, чем в 2009 г. Все это говорит о том, что экологическая обстановка в регионе остается неблагоприятной. Несмотря на довольно высокую обеспеченность бассейна очистными сооружениями, эффективность их работы низка, в результате чего в водные объекты поступает большое количество загрязняющих веществ. Воздействие природных и антропогенных факторов приводит к заметным изменениям гидрохимического режима как русловой части Нижней Волги, так и

водотоков дельты и устьевого взморья. Выявление закономерностей изменения стока вод, гидрохимических и гидробиологических показателей за продолжительные периоды играет важную роль в оценке тенденций развития загрязнения вод и экологического состояния водного объекта.

Очевидно, что в рамках одной книги невозможно детально рассмотреть весь комплекс проблем Нижней Волги и Северного Каспия. Поэтому здесь дается описание отдельных процессов, связанных с переносом и накоплением загрязняющих веществ в воде, взвеси и донных отложениях. Из всего спектра загрязняющих веществ были выбраны лишь соединения некоторых металлов (в частности, меди и цинка) и углеводороды. Такой выбор обусловлен тем, что эти вещества являются приоритетными как для Волги, так и для Каспия, поскольку их концентрации часто превышают предельно допустимый уровень. В то же время отмечается резкое снижение содержания в воде таких токсикантов, как хлорорганические соединения (пестициды).

Одним из важных вопросов, представляющих научный и практический интерес, является выявление связи между объемом речного стока и гидрохимическими характеристиками. Решение этого вопроса возможно только на основе анализа достаточно длинных рядов наблюдений. Тем не менее, даже на основании небольшого объема данных можно получить представление о сложной и неоднозначной картине поведения загрязняющих веществ в водах всего Волжского бассейна, и особенно Нижней Волги. Во всяком случае, различие между полноводными и маловодными годами проявляется по-разному на различных участках Волги (как в годовом, так и в сезонном масштабе) для отдельных гидрохимических показателей. Также показано, что объем речного стока оказывает заметное влияние на распределение солености и концентраций тяжелых металлов в отмелой зоне устьевого взморья. При изучении поведения тяжелых металлов в водах Волжского бассейна важно знать, в каких формах они переносятся (взвешенные и растворенные). Только зная соотношения этих форм, можно оценить потоки микроэлементов, поступающие в Северный Каспий. Естественно, на величине этих потоков заметно сказывается водность года.

Особое внимание в книге уделено моделированию процессов переноса загрязняющих веществ в потоке. В частности, рассмотрены задачи о влиянии на качество воды городских сточных вод ливневого стока с территории города, а также о влиянии аварийных разливов нефтепродуктов на Нижней Волге. С помощью расчетов и натуральных экспериментов удалось оценить размеры зоны влияния крупных промышленных агломераций на качество воды.

Исследование процессов накопления тяжелых металлов и углеводородов в донных отложениях руслового участка Нижней Волги и дельты реки является чрезвычайно актуальным как с научной, так и с

практической точки зрения. Накопленный нами материал позволяет сделать ряд важных выводов о современном состоянии донных отложений, но в то же время показывает необходимость продолжения исследований для выявления причин некоторых явлений, связанных с распределением загрязняющих веществ в донных отложениях по отдельным участкам реки.

Среди проблем, актуальных для дельты Волги и отмелей зоны устьевого взморья, важна проблема зарастания их высшей водной растительностью. Решение этой задачи возможно только с помощью анализа данных, полученных в ходе дистанционного спутникового зондирования. Эти данные в сочетании с данными по накоплению загрязняющих веществ (в частности, тяжелых металлов) разными видами растений позволяют оценить роль этой зоны как биологического фильтра, уменьшающего поток этих веществ в Северный Каспий.

Описанию процессов, происходящих в зоне смешения речных и морских вод, посвящена последняя глава волжской части книги. Здесь рассмотрена миграция растворимых микроэлементов и углеводов во взвеси и дана оценка барьерной роли этой зоны для Северного Каспия.

Северный Каспий отличается высокой биологической продуктивностью и мелководностью по сравнению с остальной частью Каспийского моря, а также значительной антропогенной нагрузкой. Здесь хорошо развито рыболовство, рекреация, морские грузоперевозки, и в последние десятилетия – нефтегазодобывающая промышленность. Масштабы, интенсивность и последствия антропогенных воздействий весьма изменчивы и часто сопоставимы с влиянием природных факторов, которые, в свою очередь, также отличаются значительной вариабельностью, цикличностью и широкой амплитудой колебаний.

В широком спектре антропогенных воздействий на экосистему и биоресурсы Северного Каспия особое место занимает загрязнение, источниками которого традиционно считаются сток р. Волги, а также стоки расположенных на побережье промышленных и бытовых объектов хозяйственной деятельности. В последние годы пристальное внимание привлекают экологические эффекты и последствия, связанные с освоением крупнейших углеводородных месторождений Каспия. Именно поэтому в книге значительное место занимает анализ углеводородного загрязнения Северного Каспия. Балансовые оценки поступления в море углеводородов практически отсутствуют. Считается, что Волга выносит в Каспийское море ежегодно около 30 тыс. т/год УВ, а глобальный поток нефти в Мировой океан (включая природные источники) составляет около 1,3 млн.т., т.е. эта оценка явно завышена. Региональные оценки аварийных потерь нефти до сих пор отсутствуют. Оценка нефтяного загрязнения осложняется еще и тем, что здесь находятся и непрерывно действуют многочисленные природные источники поступления УВ в море. Это происходит в основном в пределах Среднего и особенно Южного Каспия

при разгрузке подземных флюидов и выхода нефтегазовых углеводородов на дне моря в процессе активности грязевых вулканов и грифонов. Однако в последние годы такие явления стали наблюдаться и в северо-восточной части моря, что многими экспертами связывается именно с интенсивным развитием нефтегазовой отрасли. В настоящее время вклад Каспийского нефтегазового комплекса в нефтяное загрязнение моря определяется в значительной мере утечками нефти из затопленных скважин и поступлениями с суши. Вместе с тем было бы преждевременно утверждать, что подобная ситуация сохранится в ближайшие 10–20 лет, поскольку планы освоения минеральных ресурсов Каспия впечатляют своей грандиозностью. В казахстанском секторе моря предусматривается доведение объема добычи нефти к 2015 г. до 100 млн. т/год при накопленном объеме добычи в период 2005–2015 гг. до 470 млн. т. На акватории моря предполагается сооружение 56 платформ и искусственных островов, с которых будут пробурены более 1100 скважин. В российском секторе Северного Каспия открыты шесть месторождений, общие извлекаемые ресурсы которых составляют около 4,5 млрд. т условного топлива. По оценке специалистов ЛУКОЙЛа, в перспективе (к 2015 г.) Северный Каспий может стать важным нефтепромысловым районом на шельфе России с уровнем добычи нефти до 50 млн. т/год. В связи с этим исключительную актуальность приобретает разработка системы комплексной оценки экологических последствий, мероприятий по защите окружающей среды на различных стадиях разведки и эксплуатации открытых месторождений. Первостепенное значение при этом имеет мониторинг и контроль всех этапов производственной деятельности на шельфе с целью предупреждения негативных, а тем более, катастрофических экологических последствий. Обеспечение экологической безопасности в районах разведки и разработки месторождений углеводородного сырья – это важнейшая задача, стоящая как перед органами государственного управления (федеральными и региональными), так и перед нефтяными компаниями.

Помимо загрязнения углеводородами в книге приводится характеристика загрязнения вод и донных отложений Северного Каспия тяжелыми металлами. На примере последних рассматривается роль Среднего Каспия в формировании качества вод северной части моря.

В книге дана разносторонняя характеристика загрязнения вод и донных отложений Северного Каспия. Представлено физико-географическое описание региона, гидрологических и гидрохимических характеристик Северного Каспия. Отдельное место отводится анализу качественных и количественных характеристик органического вещества в водах и донных отложениях Среднего и Южного Каспия.

При подготовке монографии широко использовались данные экспедиционных исследований ИВП РАН, КаспНИРХа, и др.

организаций. В основу положены материалы наблюдений Росгидромета за период 1977–2015 гг. Широко использованы литературные источники, отражающие крупные проекты по Возрождению Волги, Материалы Каспийской Экологической Программы (КЭП) и др.

Особую признательность авторы выражают М.В. Тихоновой (ООО «Центр экологического мониторинга и аудита») за поддержку идеи публикации этой книги и ценные замечания по теме исследования.

Авторы с благодарностью вспоминают к.г.н. Д.Н. Катунина, в то время заместителя директора и руководителя экологического направления Каспийского научно-исследовательского института рыбного хозяйства (КаспНИРХ), оказавшего большую помощь в организации экспедиций ИВП РАН на Волге.

Авторы также выражают искреннюю благодарность всем своим коллегам, принимавшим участие в совместных исследованиях.

## ГЛАВА 1. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НИЖНЕЙ ВОЛГИ И ОСНОВНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЕЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Нижняя Волга включает в себя Саратовское и Волгоградское водохранилища, Волго-Ахтубинскую пойму и дельту Волги. Гидрологический режим участка реки ниже плотины Волжской ГЭС в значительной степени определяется попусками воды из Волгоградского водохранилища, причем влияние регулирования волжского стока прослеживается и в северной части Каспийского моря. Недалеко от плотины от левого берега главного русла ответвляется рукав Ахтуба и долина Волги ниже этого места называется Волго-Ахтубинской поймой (длина участка от начала до вершины дельты составляет около 450 км). Волго-Ахтубинская пойма вместе с дельтой Волги является самостоятельной физико-географической провинцией, природные условия которой резко отличаются от таковых окружающей местности.

Сток Ахтубы и Волго-Ахтубинской поймы характеризуется значительным непостоянством и колеблется в широких пределах – от 10–15 % стока в вершине дельты р. Волги на пике половодья до полного отсутствия стока в межень (Изучение и обзор стока, 2006).

Устьевая область Волги – одна из крупнейших в мире, она занимает в современных условиях примерно 49000 км<sup>2</sup> и состоит из дельты (11000 км<sup>2</sup>) и устьевого взморья (около 38000 км<sup>2</sup>). Характеристики этой области, морфология и гидрография дельты достаточно подробно описаны в работе (Устьевая область..., 1998). Здесь же мы приведем только самые основные сведения, взятые из этой работы и необходимые для анализа материалов по качеству воды.

Вершиной современной дельты Волги служит узел отделения от реки Волги левого крупного дельтового рукава – Бузана – в 50 км выше г. Астрахани. За морской край дельты (МКД) принята граница между надводной территорией дельты и устьевым взморьем, соответствующая среднему годовому расходу воды в вершине дельты 90%-ой обеспеченности (около 6000 м<sup>3</sup>/с). Длина МКД около 175 км. Восточная граница дельты Волги проходит по левому берегу рукава Бузан, далее вниз по течению – по пойменному рукаву Ахтуба, водотокам Кигач и Шаронова с выходом к морскому краю дельты. Западная граница собственно дельты (без западных подступных ильменей) проходит по правому берегу рукава Бахтемир до выхода на устьевое взморье.

За восточную границу устьевого взморья принята линия от Джамбайско-Новинских о-вов на севере до северной оконечности о-ва Кулалы на юге протяженностью около 150 км. Западная граница идет по

западному побережью Северного Каспия, южная (морская) граница устьевого взморья (и всей устьевой области) проходит от северной оконечности о-ва Кулалы (на востоке) через о-в Тюлений с выходом к западному берегу моря. Ширина взморья вдоль морского края дельты 175 км, а по южной (морской) границе – около 215 км.

В состав устьевого взморья Волги входит обширная отмелая зона площадью около 10000 км<sup>2</sup>, примыкающая к морскому краю дельты. Протяженность этой зоны от МКД до свала глубин отмелой зоны (на изогипсе 30 м БС) составляет 35–50 км. Площадь расположенной южнее приглубной зоны устьевого взморья около 28000 км<sup>2</sup>. Длина границы между отмелой и приглубной зонами устьевого взморья около 180 км.

### ***1.1 Гидрографическая сеть дельты Волги***

Гидрографическая сеть дельты Волги представлена очень сложной системой водотоков и водоемов. Именно эта сложная гидрографическая сеть и сопутствующая ей богатая растительность придают ландшафту дельты Волги большое своеобразие и превращают дельту в оазис на фоне сопредельных однообразных плоских солончаковых полупустынь и пустынь, практически лишенных водных объектов и растительности.

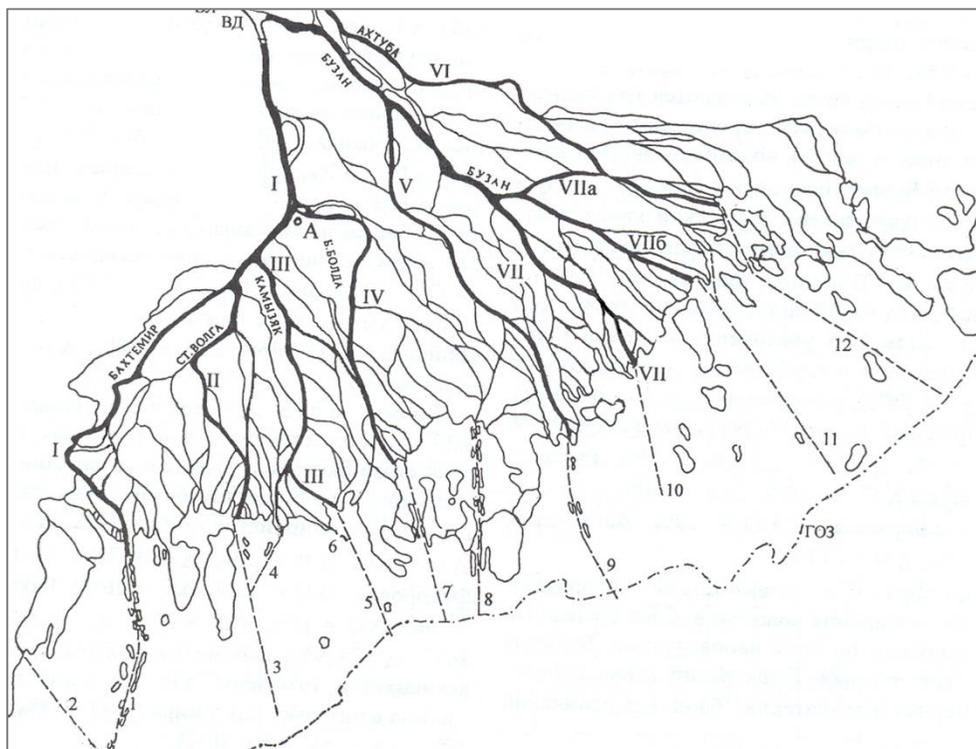
Водотоки дельты представлены крупными магистральными рукавами, более мелкими рукавами, протоками и ериками, банками (крупными устьевыми водотоками, прорезающими террасу у морского края дельты и сосредотачивающими сток рукавов и проток при выходе на устьевое взморье).

Вдоль многих водотоков простираются приустьевые валы, сложенные песчаными и супесчаными грунтами и, как правило, заросшие древесной растительностью.

На устьевом взморье некоторые водотоки дельты продолжают в виде естественных бороздин или (что бывает чаще) искусственно углубленных судоходных или рыбоходных каналов (последние сооружены для облегчения прохода рыбы в дельту на нерест).

Русловая сеть дельты Волги необычайно густа. Коэффициент густоты речной сети в верхней части дельты составляет 5–7 км/км<sup>2</sup>. Количество водотоков дельты постоянно изменяется. Количество выходящих к морю водотоков увеличивается вследствие дробления в периоды относительной стабилизации уровня моря и заметно уменьшается в периоды резкого его снижения.

Схема дельты Волги и основных рукавов приведена на рис. 1.1 (Устьевая область..., 1998).



**Рис. 1.1 Схема дельты р. Волги**

Примечание. I – Волга–Бахтемир; II – Старая Волга–Полдневая–Гандуринский банк; III – Камызяк–Рытый банк; IV – Большая Болда–Большая Черная–Табола–Каралатский банк; V – Бузан–Шмагина–Шага–Бушма–Белинский банк; VI – Ахтуба – Кигач – Сумница Широкая – Иголжинский банк; VII – Бузан – Чурка – Сарбай – Анастасьева – Фомин банк – Карайский банк; VIIa – Бузан – Тюрина – Сумница – Иголжинский банк; VIIб – Бузан – Обжоровский банк.

Основные каналы в отмелой зоне устьевого взморья: 1 – Волго-Каспийский (ВКК); 2 – Лаганский; 3 – Гандуринский; 4 – Никитинский; 5 – Кировский; 6 – Кулагинский; 7 – Бардынинский; 8 – Тишковский; 9 – Белинский; 10 – Карайский; 11 – Обжоровский; 12 – Иголжинский.

А – Астрахань; ВЛ – с. Верхнее Лебяжье; ВД – вершина дельты; ГОЗ – граница отмелей зоны устьевого взморья

Система Бузана – наиболее крупная из частных русловых систем дельты Волги. На долю этой системы приходится почти половина площади всей дельты и половина всех ее водотоков. Система Бузана питается водой через начинающийся в вершине дельты рукав Бузан, а также через Ахтубу и временные водотоки Волго-Ахтубинской поймы. В пределах системы Бузана сток волжских вод распределяется по следующим основным направлениям и водотокам (с востока на запад): Бузан (и Ахтуба) – Кигач – Сумница Широкая – Иголжинский банк; Бузан – протока Обжорова; Бузан

– Чурка – Карайский банк; Бузан – Сарбай – Мало-Белинский банк; Бузан – Шмагина – Шага-Бушма – Белинский банк.

Система Болды по площади занимает второе место в дельте Волги после системы Бузана, однако ее гидрографическая сеть в связи с отмиранием многих водотоков менее сложна. Основные направления стока в этой системе: Кривая Болда, Прямая Болда – Большая Болда – Трехизбенка с выходом к Тишковскому каналу; Большая Болда – Большая Черная (вместе с Таболой из системы Камызяка) – Каралатский банк, Рычан – Сухой Рычан с выходом к Тишковскому каналу.

Система Камызяка занимает узкую полосу в западной части дельты. Основные направления стока в системе: Камызяк – Рытый банк; Камызяк – Никитинский банк.

Рукав Бахтемир, начинающийся ниже ответвления от основного русла Волги рукава Старая Волга, является продолжением Волги. Русловая сеть системы Бахтемира довольно редка, в связи со сосредоточением стока по основному направлению, продолжением которого на устьевом взморье служит Волго-Каспийский канал (ВКК) – главный судоходный выход из Волги в Каспийское море.

Магистральное русло – продолжение Волги ниже вершины дельты – рукав Бахтемир – верхняя часть ВКК – может быть признано главным рукавом дельты Волги.

## ***1.2 Морфология и гидрография устьевого взморья***

Наиболее характерные черты устьевого взморья Волги – его огромные размеры и исключительная мелководность. Мелководная придельтовая часть устьевого взморья (отмеляя зона взморья) протяженностью с севера на юг 35-50 км и глубинами до 1,5–2,5 м (при уровне моря – 27 м БС) представляет собой широкую, слабо наклоненную в сторону моря платформу. Это – затопленная часть дельты, сформировавшаяся при более низком стоянии уровня моря. На этом мелководье происходит медленный плоскостной сток волжских вод на юг.

Плоский рельеф этой части взморья усложнен многочисленными отмелями и островами, естественными бороздинами и искусственными судоходными каналами и каналами-рыбоходами, отвалами грунта вдоль каналов. Общее число каналов через отмелую зону взморья – 28, из них 3 – судоходные, 8 – магистральные основные и 17 – вспомогательные (подводящие) каналы-рыбоходы. Судоходными служат Волго-Каспийский канал по взморью длиной 86 км и средней глубиной около 5 м, Белинский канал (длина 42 км, средняя глубина около 4 м) и Лаганский (30 км, с дельтой не связан). К числу основных магистральных каналов относятся: Гандуринский длиной 54 км, Кировский (34 км), Бардынский (35 км),

Тишковский (65 км), Карайский (35 км), Обжоровский (60 км), Иголкинский (65 км), Ганюшкинский (50 км).

Все каналы, за исключением ВКК, существовавшего с конца XIX века, были сооружены в 1960–80-х годах. Общая протяженность каналов составляет около 1000 км. В период низкого стояния уровня Каспийского моря многие рыбоходные каналы развивались естественным путем и требовали небольшого объема дноуглубительных работ на отдельных участках. Судоходные каналы эпизодически подвергаются реконструкции в связи с увеличением габаритов судовых ходов.

С морской стороны отмелую часть взморья ограничивает подводный морской бар, сложенный мелкозернистым песком и битой ракушей. Приглубая зона устьевого взморья состоит из слабо наклоненной в сторону моря платформы шириной до 70 км, с глубинами 3,0–7,0 м (от изогипсы -30 до -34 м) и свала глубин с резким увеличением глубины до 7–13 м (при уровне моря -27 м БС), между местоположением изогипс от -34 м до -40÷-42 м БС.

### ***1.3 Основные источники загрязнения Волжского бассейна и Нижней Волги***

Река Волга, площадь водосбора которой оценивается в 1360 тыс. км<sup>2</sup> (почти 13 % территории Европы), является крупнейшим поставщиком загрязняющих веществ (ЗВ) в Каспийское море. Главной причиной неудовлетворительного качества поверхностных вод в Волжском бассейне является чрезмерная антропогенная нагрузка, которая в несколько раз больше, чем на других крупных реках России.

Волжский бассейн – важнейший регион России. Здесь производится почти половина валового регионального продукта, и промышленной продукции, более трети сельскохозяйственной продукции России, что определяет высокую степень антропогенной нагрузки. На его территории расположены более 30 % основных фондов отраслей экономики и сельскохозяйственных угодий. В 2010 г. здесь проживало 58,2 млн. человек, из них более 46 млн. в городах. Высокая концентрация населения и производства в регионе привели к чрезмерному загрязнению природной среды. Анализ удельного водопотребления по регионам Волжского бассейна показал, что за период 2000–2010 гг. оно снизилось на 103 л/сутки в расчете на городского жителя (27,5%). Объем использования воды для сельскохозяйственного водоснабжения в волжском бассейне в период с 2000 по 2009 г сократился с 422 до 112 млн. м<sup>3</sup> (Демин, 2012).

Несмотря на высокую обеспеченность бассейна очистными сооружениями, эффективность их работы низка, в результате чего в водные объекты поступает большое количество загрязняющих веществ.

Антропогенная нагрузка характеризуется значительной пространственной неоднородностью. Техногенная составляющая нагрузки складывается из точечных стационарных источников промышленных, коммунальных и ливневых сточных вод и сосредоточена в районах больших городов. Сельскохозяйственная (диффузная) составляющая нагрузки в основном формируется на водосборах малых и средних рек и приурочена к участкам впадения притоков в водохранилища.

В бассейне р. Волги насчитывается около 6 тыс. контролируемых водовыпусков, или точечных источников загрязнения, через которые ежегодно сбрасывается 2,3 км<sup>3</sup> загрязненных вод (20% всех загрязненных вод России). В маловодные годы вклад сточных вод может достигать 14%. По приблизительным расчетам (существующая система учета и контроля качества сточных вод не обеспечивает получения полной и объективной информации о массе ЗВ) в водные объекты Волжского бассейна ежегодно поступает со сточными водами: органических веществ – 302 тыс. т; взвешенных веществ – 400 тыс. т; азота аммонийного – 1015 тыс. т; нефтяных углеводородов (НУ) – 140 тыс. т; меди – 3740 т; хрома – 3690 т; фенолов – 910 т. (Устьевая область..., 1998).

Еще менее надежным является определение количества ЗВ, поступающего в водотоки и водоемы от сельского хозяйства. Площадь сельскохозяйственных угодий на территории Волжского бассейна составляет 65 млн. га. Из них около 43 млн. га занимает пашня, на которую ежегодно вносится около 1,5 млн. т минеральных и более 66 млн.т. органических удобрений. Исследования по количественной оценке поступления азота и фосфора в водоемы показали, что в условиях длительного применения высоких доз минеральных удобрений в поверхностные и грунтовые воды поступает до 20% внесенного азота и до 1,5–2,0% фосфора.

Существует несколько подходов к делению речного бассейна Волги на участки. С учетом административного деления территории бассейна р. Волги выделяют район Верхней Волги (от истока до Горьковского водохранилища и территория бассейна ее правого притока Оки), Средней Волги (водосборная часть ниже Горьковского водохранилища до створа Куйбышевской ГЭС. Сюда входит также Чебоксарское водохранилище и территория бассейна р. Камы. Район Нижней Волги охватывает территорию семи субъектов РФ (республики Калмыкии, Астраханской, Волгоградской, Самарской, Саратовской, Ульяновской и Оренбургской областей).

Режим дельтового участка Нижней Волги формируется в условиях Волгоградской и Астраханской областей. На этом участке р. Волга испытывает большое антропогенное влияние в связи с хозяйственной деятельностью. В Волгоградской области имеется 19 крупных городов, 24

поселка городского типа (данные 1992 г). Её площадь составляет 114, 1 тыс. кв. км, население - 2623 тыс. чел. Промышленность области представлена различными отраслями: машиностроительная, черная и цветная металлургия, химическая и нефтехимическая, легкая, пищевая, производство стройматериалов, деревообработка и др. Производится добыча нефти и газа, развита энергетика, речной транспорт, сельское хозяйство (зерновые, бахчеводство, овощеводство), животноводство, рыбоводство. Здесь сосредоточены крупные промышленные центры (гг. Волгоград, Волжский, Михайловка) с развитой промышленностью.

Астраханская область имеет площадь 44100 км<sup>2</sup>, численность населения составляет 1014,97 тыс. чел, наиболее крупные города: Астрахань, Ахтубинск, Знаменск, Камызяк, Нариманов, Харабали. В области развиты следующие отрасли промышленности: черная металлургия, машиностроение и судостроение, топливная, пищевая, рыбная, так и добывающие отрасли: (природный газ, нефть, сера, поваренная соль, гипс, кирпичная глина). Ведущими отраслями в Астраханском комплексе являются рыбопромышленный и индустриально-аграрный. Отрасли аграрного сектора связаны с выращиванием риса, зерновых, овощеводством, бахчеводством, овцеводством, мясомолочным скотоводством. Основное отраслевое направление промышленности – топливное, на Астраханском газоконденсатном месторождении осуществляется добыча и переработка газа.

Водопотребление промышленности и сельского хозяйства Волгоградской и Астраханской областей осуществляется в значительной мере из р. Волги, а для Астраханской области она является основным источником водоснабжения городов и сельских населенных пунктов, её доля в балансе хозяйственно-питьевого водоснабжения составляет более 99,7%.

Между тем состояние загрязнения вод Волгоградского водохранилища у г. Волгоград на территории Волгоградской области в 2015 г, как и в предыдущие годы, оценивалось как «загрязненная». Воды загрязнены органическими веществами (по БПК<sub>5</sub> и ХПК), соединениями меди и цинка, у г. Волгоград к ним добавляются фенолы, среднегодовые концентрации которых незначительно превышают ПДК, соединения меди достигают 3 ПДК. Отмечены единичные случаи высокой загрязненности воды Волгоградского водохранилища нефтепродуктами, (до 10 ПДК) (Обзор состояния и загрязнения..., 2016).

Загрязнение вод Нижней Волги связано со сбросами сточных вод городов и поселков, промышленных предприятий, сельского хозяйства, а также поверхностного стока с неблагоустроенных территорий населенных мест, немаловажную роль в загрязнении играет речной транспорт (Государственные доклады..., 2009-2011а). Качество вод дельтовой части

Нижней Волги в значительной степени определяется уровнем загрязнения воды, поступающей из Волгоградского водохранилища. Это водохранилище, как последняя ступень в каскаде волжских искусственных водоемов, собирает все загрязняющие вещества (ЗВ), приносимые транзитным потоком сверху. Основными источниками загрязнения водных объектов Волгоградской области являются ОАО «Волгоградские коммунальные системы», МУП «Горводоканал г. Волгограда, на долю которого приходится 86% всех сбросов загрязненных сточных вод (Государственный доклад о состоянии..., 2012). Так, в 2011 году сбросы загрязненных сточных вод этого предприятия и ряда других: ОАО «Серебряков цемент», ФГУП «Медведицкий ЭРЗ», МУП «МВКХ», ФГУ «Нижеволжрыбвод» филиал ВОРЗ составили 144,74 млн. м<sup>3</sup>. Помимо этих предприятий, сбросы загрязненных сточных вод осуществляют ЖКХ г. Камышин, ТЭЦ-2 (г. Волгоград), Волгоградская ГРЭС, АО «Металлургический завод «Красный Октябрь» и др.

Динамика сброса загрязненных сточных вод для Волгоградской и Астраханской областей в период с 2003 по 2014 гг. представлена на рис. 1.1. Как следует из рисунка, в период: 2003–2008 гг. для Волгоградской области наблюдалось чередование повышений и понижений объемов сброса загрязненных сточных вод, а затем с 2008 г. объемы постепенно снижались к 2014 году. В период 2010-2014 гг. водоотведение в области изменилось от 200 до 150 млн. м<sup>3</sup>. Объем сброса недостаточно очищенных сточных вод в этот период уменьшился со 130 до 100 млн. м<sup>3</sup>/год (Обзор состояния и загрязнения ..., 2016).

Наиболее значительное водопотребление связано с орошением. В период 2010- 2014 гг. оно изменялось от 408 до 763 млн. м<sup>3</sup>. Бытовое водопотребление на душу населения изменялось от 41 до 81 млн. м<sup>3</sup> (с понижением в 2013-2014 г. до 41-43 млн. м<sup>3</sup>/год). Объемы вод без очистки составляли 50-25 млн. м<sup>3</sup> /год. (рис. 1.2). На рис. 1.2 прослеживается тенденция снижения общего сброса загрязненных сточных вод к 2014 г, а также объема вод без очистки. Доля загрязненных сточных вод, сбрасываемых в Волгоградской области со сточными водами в водные объекты, в период 2010-2014 гг. изменилась от 92 до 81,8 %.

Объем сброса загрязненных сточных вод для Астраханской области в период 2003-2014 гг. претерпел существенные изменения. В период с 2003 по 2009 г. объем составлял около 75 млн. м<sup>3</sup>. В 2010 г. его значения возросли до 130 млн.м<sup>3</sup>. Возможно, это связано с увеличением водопотребления сельским хозяйством, другой причиной может являться система учета, которая требует усовершенствования. В период с 2010 по 2014 г. объем сброса недостаточно очищенных вод и вод без очистки составляли от 70 до 50 (2014 г.) млн. м<sup>3</sup>/год.

ГЛАВА 1. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НИЖНЕЙ ВОЛГИ И ОСНОВНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЕЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ

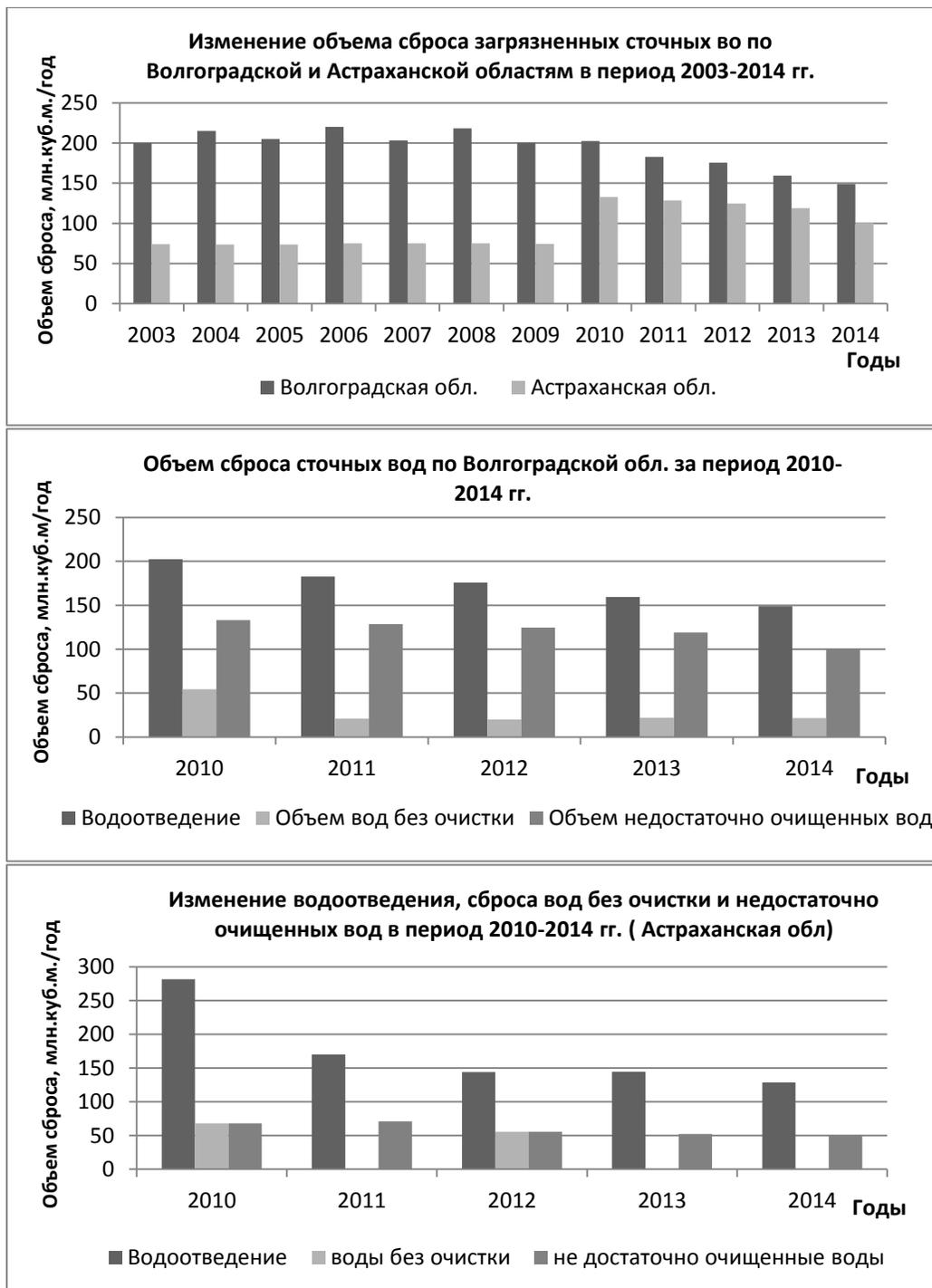


Рис. 1.2 Динамика сбросов сточных вод по Волгоградской и Астраханской областям в период 2003-2014 гг.

Объем сброса г. Астрахани в поверхностные водные источники в период 2004-2008 гг. в среднем составлял 159,5 млн. м<sup>3</sup>/год, из них загрязненных сточных вод – 71,4 млн. м<sup>3</sup>/год, без очистки - 0, 24 млн. м<sup>3</sup>/год (Государственный доклад..., 2009-2010).

В Астраханской области, как и в Волгоградской, имеются достаточно крупные источники загрязнения поверхностных вод. Значительная экологическая напряженность в дельте Волги, связана с загрязнением ее вод и донных отложений (ДО) нефтяными углеводородами, поскольку здесь расположены речной и морской порт, железнодорожный и автодорожный транспортные узлы, аэропорт. В порту находятся нефтеналивные базы, дислоцирована Каспийская флотилия, а через порт проходят нефтеналивные суда из Азербайджана, Казахстана, Ирана, Туркменистана. Кроме того, через Волгу на территории области проходят нефте- и газопроводы.

Вода р. Волга на участке ниже г. Астрахань в течение последних 7 лет стабильно оценивается как «грязная». Число и перечень приоритетных загрязняющих веществ воды остается неизменным. Среднегодовые концентрации изменяются незначительно и составляют для нефтепродуктов 2-3 ПДК, соединений меди – 3-4 ПДК, цинка, железа, органических веществ (по БПК<sub>5</sub> и ХПК) – 1-2 ПДК. Сохраняется загрязненность воды нитритным азотом – до 4-6 ПДК (Обзор состояния и загрязнения..., 2016).

Основными источниками загрязнения водной среды являются ЖКХ г. Астрахани и водный транспорт. Согласно данным государственного доклада за 2009 г. (2010), наиболее крупные предприятия, осуществляющие сброс загрязненных сточных вод в Волгу на территории Астраханской области: Правобережные, Северные и Южные очистные сооружения МУП г. Астрахань «Водоканал» «Астроводоканал», воинская часть ЗАТО г. Знаменск. Эти стоки относятся к недостаточно очищенным (100%).

В период 1994–1995 гг. вклад деятельности предприятий Астраханской области в загрязнение волжской воды в целом был сравнительно невысок и по отдельным показателям привязан к определенным створам. Так, в районе Черного Яра отмечалось повышенное содержание в воде свинца, ХПК, у с. Цаган-Аман – БПК, железо, нитриты, у с. Верхнее Лебяжье – УВ, в районе Астрахани, ЦКК – хром, фенолы, кадмий, цинк (Материалы к государственному докладу..., 1995).

Основными ЗВ, сбрасываемыми в водотоки Нижней Волги, являются фенолы, нефтепродукты, тяжелые металлы (медь, цинк), СПАВ, органические вещества.

## ГЛАВА 1. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НИЖНЕЙ ВОЛГИ И ОСНОВНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЕЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ

---

Согласно данным Государственных докладов за 2006–2009 гг. (2007-2010) в Астраханской области имелись следующие выпуски сточных вод:

- загрязненных без очистки – 14 выпусков общим объемом 1,25 млн. м<sup>3</sup>/год (в 90-е годы – 7,2 млн. м<sup>3</sup>/год);
- нормативно очищенных – 12 выпусков, в 90-е годы их объем составлял 2,9 млн. м<sup>3</sup>/год, в настоящее время – 0;
- недостаточно очищенных – 21 выпуск общим объемом 71 млн. м<sup>3</sup>/год (в 90-е годы – 93,2 млн. м<sup>3</sup>/год);
- нормативно чистых без очистки – 341 выпуск общим объемом около 300 млн. м<sup>3</sup>/год (в 90-е годы – 1059 млн. м<sup>3</sup>/год, в том числе сбросы с сельхозугодий).

В 2011 году на территории Астраханской области сброс сточных вод в поверхностные водоемы осуществляли 60 водопользователей (Государственный доклад..., 2012). Основной объем сброшенных сточных вод приходится на предприятия промышленности, ими было сброшено 75,27 млн. м<sup>3</sup>/год (в 2010 г. – 79,26 млн. м<sup>3</sup>/год) сточных вод. Сброс условно чистых стоков предприятиями сельского хозяйства (прудовое рыбоводство, оросительные системы, выращивание сельскохозяйственных культур) составил 56,79 млн. м<sup>3</sup>/год (в 2010 г. – 144,35 млн. м<sup>3</sup>/год). Уменьшение объема сбросных вод вызвано использованием современных методов орошения (капельные методы).

Очистными сооружениями канализации в области в водные объекты отведено 202,58 млн. м<sup>3</sup>/год (в 2010 г. – 116,43 млн. м<sup>3</sup>/год). В Астрахани централизованной системой канализации охвачено 70% населения, в районах области – от 5 до 25% населения.

Наконец, следует отметить еще один источник поступления загрязняющих веществ – промышленные выбросы в атмосферу. Так, за период 2005-2009 гг. от стационарных источников в атмосферу Волгоградской области поступило от 195 до 227 тыс. т загрязняющих веществ. От стационарных источников Астраханской области в атмосферу поступило – от 117,3 до 131,3 тыс. т/год (2005-2007гг.). Это существенно выше, чем в 2000-2001 гг., когда выбросы составляли соответственно 110,8 и 106,9 тыс. т. Состав загрязняющих веществ: диоксид серы – 39%, оксид углерода – 41%, метан – 10%, оксиды азота – 5%, твердые вещества – 2%, прочие вещества – 3%.

Главные стационарные источники загрязнения атмосферы и объемы выбросов (тыс. т.): ОАО «Астраханьгазпром» в пос. Аксарайский (105,4) и ООО «Астраханьэнерго» (4,5). На долю автотранспорта приходится 142,1 тыс. т (Государственный доклад..., 2009-2010).

Основной источник загрязнения воздуха – предприятие «Астраханьгазпром»: на его долю приходится 66% всех выбросов по

области. Другие, менее крупные источники – Астраханские ТЭЦ-2 и ГРЭС, АО “Астраханьнефтепродукт” (Интернет ресурс: Светский клуб). Однако оценить состав и количество веществ, поступивших в водную массу, крайне сложно.

В области выявлено пять очагов загрязнения подземных вод, наиболее крупный из них находится в зоне деятельности Астраханского ГПЗ. Основные ЗВ в подземных водах представлены: нефтепродуктами – до 5 мг/л, лигно-сульфановой кислотой – до 10, БПК – до 60, железом – до 30, азотом аммонийным – до 11, нитритами – до 12, сульфатами – от 2000 до 3070, медью – до 15, аммиаком – до 15,5 мг/л.

Современное антропогенное влияние на водную систему Нижней Волги характеризуется усилением влияния отдельных отраслей (в частности, нефтегазового комплекса), ухудшением состояния флота, приводящим к периодическим разливам углеводородов, сбросом в водные объекты промышленных и бытовых сточных вод, значительным поступлением загрязняющих веществ из рассеянных источников, аварийными ситуациями на нефтепроводах и др. Воздействие природных и антропогенных факторов приводит к значительным изменениям гидрохимического режима как русловой части Нижней Волги, так и водотоков дельты и устьевого взморья, в результате чего здесь наблюдается усиление негативных процессов: эвтрофирования, заиления, зарастаемости отдельных участков высшей водной растительностью и т.д.

Выявление закономерностей изменения объемов речного стока, гидрохимических и гидробиологических показателей за продолжительные периоды играют важную роль в оценке тенденций развития загрязнения вод и экологического состояния водного объекта.

Работы в этом направлении должны опираться на ретроспективный анализ, а также на комплексные мониторинговые исследования, позволяющие рассматривать пространственно-временные закономерности изменений гидрологических, гидробиологических характеристик, обусловленные колебаниями климатических факторов и хозяйственной деятельности.

## ГЛАВА 2. ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА В ВОДАХ НИЖНЕЙ ВОЛГИ И ДЕЛЬТЫ РЕКИ

### 2.1 Тяжелые металлы в водах Нижней Волги и дельты реки

На участке р. Волги ниже плотины Волгоградской ГЭС, на первый взгляд кажется, что основную роль в формировании качества воды играет Волгоградское водохранилище. В проведенных ранее исследованиях (Материалы к государственному докладу..., 1996; Чуйков и др., 1996) отмечалось, что до 98% ЗВ поступает в низовья Волги с транзитным стоком. И в самом деле, здесь имеется только один крупный источник загрязнения – агломерация гг. Волгоград и Красноармейск. Далее вниз по течению крупные точечные источники отсутствуют, а вклад диффузных источников пренебрежимо мал (во всяком случае, в меженный период). По-видимому, в некоторых ситуациях это действительно так. Например, сопоставление величин концентраций некоторых загрязняющих веществ (ЗВ) в верхнем бьефе Волгоградского водохранилища (2,5 км от плотины) и на границе Волгоградской и Астраханской областей (около 100 км от плотины) обнаруживает неплохое совпадение (табл. 2.1). В таблице приведены среднегодовые значения пяти элементов за 1995–1996 гг. (Государственный доклад..., 1997).

Таблица 2.1

Содержание ТМ (мкг/л) в Волгоградском водохранилище и в р. Волге на  
границе Волгоградской и Астраханской областей

Место отбора проб	Feобщ	Zn	Cu	Ni	Mn
Водохранилище	130/40	12/9	4,3/3,8	8/4	7/9
р. Волга	110/50	7/7	4,1/3,9	7/5	6/8

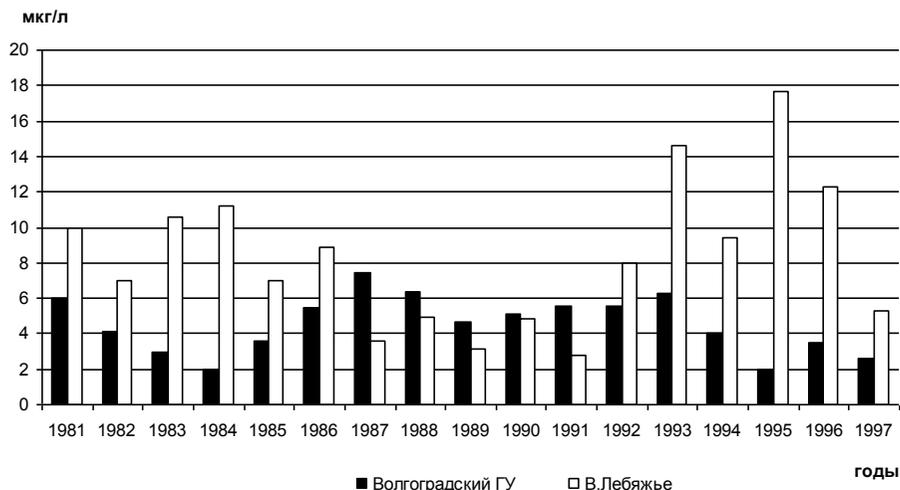
Примечание: в числителе – данные 1995 г., в знаменателе – 1996 г.

Та же картина наблюдается, если рассматривать осредненные за 1990–1996 гг. данные по всему Волгоградскому водохранилищу и по участку реки от г. Волгограда до границы областей (Государственный доклад, 1997). Так, для Fe, Cu, Ni и Mn в 60–80% случаев было обнаружено снижение или равенство величин концентраций, а у Zn в 57% случаев наблюдалось повышение концентраций. При этом следует отметить, что сам диапазон колебаний концентраций указанных микроэлементов был невелик (в пределах 10–15%).

И хотя все эти данные нельзя рассматривать как безусловное доказательство, но, по крайней мере, один вывод можно сделать – наличие крупного промышленного центра никак не сказывается на качестве воды

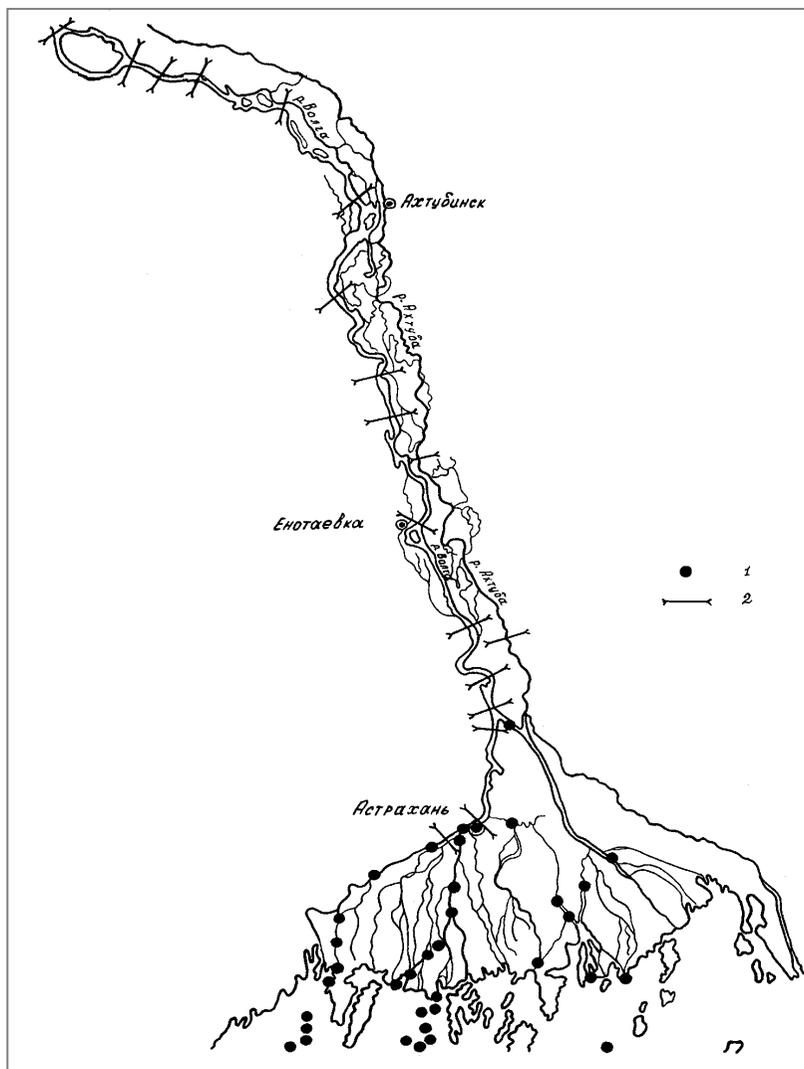
ниже по течению. Так, из табл. 2.1 видно, что содержание Zn даже заметно снижается. Было даже высказано предположение о том, что содержание ЗВ вообще мало меняется вниз по течению (Материалы к государственному докладу..., 1996).

В действительности же все выглядит иначе (рис. 2.1). На рисунке представлены временные ряды среднегодовых концентраций меди в нижнем бьефе Волгоградского гидроузла и в вершине дельты (с. В.Лебяжье). Нетрудно заметить, что в большинстве случаев (12 из 17) содержание Си в вершине дельты намного (от 1,5 до 9,0 раз) выше, чем у Волгоградского ГУ. Равенство концентраций наблюдалось только в одном случае. Примерно такая же картина наблюдалась и для железа (хотя ряд был не такой полный) – в большинстве случаев фиксировалось превышение его концентраций в створе В.Лебяжье (в отдельных случаях до 6–7 раз).



**Рис. 2.1** Динамика среднегодовых величин концентраций меди в нижнем бьефе Волгоградского ГУ и вершине дельты (с. В. Лебяжье), по данным Росгидромета

Для изучения динамики ТМ в водах русловой части Нижней Волги и дельты реки Институт водных проблем РАН совместно с Каспийским научно-исследовательским институтом рыбного хозяйства (КаспНИРХ) провел в 1997–1998 гг. две экспедиции на судах. В ходе этих экспедиций на участке реки от г. Волгограда до г. Астрахани и в рукавах дельты определяли содержание ТМ в воде (во взвешенной и растворенной формах) и в донных отложениях (Бреховских и др., 1999б, 2002а). Карта схема расположения станций отбора проб приведена на рис. 2.2.



**Рис. 2.2** Схема отбора проб в русловой и дельтовой зонах Нижней Волги  
Примечание. 1— станции наблюдений, 2— разрезы

Пробы воды и ДО отбирались на участке реки от Астрахани и ниже (в рукавах дельты) в 23 створах, часть которых была привязана к действующим нерестилищам (см. рис. 2.2 и табл. 2.2). Отбору проб предшествовала эхолотная съемка поперечного профиля дна (с борта моторной лодки). При глубинах более 6 м пробы воды отбирались на 7–9 вертикалях (в зависимости от ширины русла) на горизонте 0,2h. Таким образом, создавалась интегральная проба, которая затем использовалась для различных анализов. На этих же вертикалях на горизонтах 0,2h, 0,6h, 0,8h с помощью вертушки измеряли скорости течений.

ГЛАВА 1. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НИЖНЕЙ ВОЛГИ И ОСНОВНЫХ  
ИСТОЧНИКОВ ЕЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Таблица 2.2  
Расположение станций отбора проб воды на Нижней Волге и в дельте реки в  
1997–1998 гг.

Номер станции	Место отбора проб
1	г. Волгоград, нижний бьеф ГУ (2545 км)
2	г. Волгоград, порт Татьяна (2580 км)
3	пос. Светлый Яр (2597 км)
4	с. Ушаковка (2617 км)
5	с. Каменный Яр (2660 км)
6	о. Воловий (2705 км)
7	с. Соленое Займище (2763 км)
8	пос. Цаган-Аман (2830 км)
9	с. Енотаевка, Арбузный Яр (2884 км)
10	с. Сероглазка (2935 км)
11	с. В.Лебяжье (2986 км)
12	исток рук. Бузан, тона Пастухова
13	о. Дурновский, 30 км выше г. Астрахани
14	р. Волга, приверх о. Ильинский, 6 км ниже г. Астрахани
15	р. Волга, вход в рук. Кизань
16	исток рук. Кизань
17	рук. Кизань-Камызяк, пос. Верхнекалиновский
18	стык Кулагинского и Рытого банков
19	Рытый банк, 1 км ниже дач
20	Кировский канал, вход в Каменную Яму
21	вход в Каменную Яму (култук)
22	Волго-Каспийский канал, 4-я Огневка
23	Волго-Каспийский канал, 9-я Огневка

При определении концентраций ТМ пробы фильтровали через мембранные фильтры «Millipore» с диаметром пор 0,45 мкм. Фильтрат к измерениям подготавливали по стандартной методике (Унифицированные методы, 1983). Его подкисляли  $\text{HNO}_3$  (1:1) до рН ~ 2 и хранили в полиэтиленовой посуде. Поскольку концентрация элемента в пробе была ниже предела прямого обнаружения, применяли методы концентрирования. Для этого к 500 мл фильтрата добавляли 10 мл  $\text{HNO}_3$  (1 М) и выпаривали пробу без кипячения в вытяжном шкафу в посуде из силикатного стекла до объема 10 мл. К охлажденной пробе добавляли 1 мл  $\text{HNO}_3$  (1 М), затем фильтровали ее через мембранный фильтр и разбавляли бидистиллированной водой до объема 25 мл. Концентрации ТМ определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Янако» (Япония) с помощью калибровочных графиков, построенных по стандартным растворам ионов металлов.

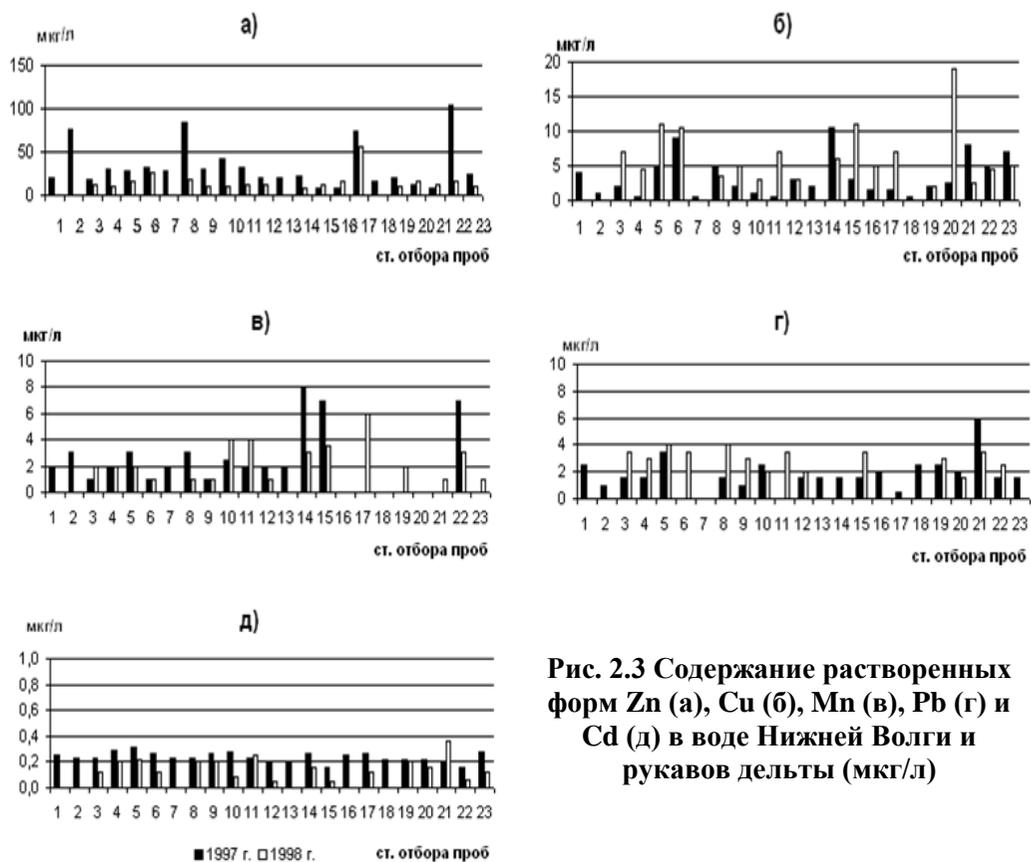
При определении концентрации ТМ во взвешенном веществе пробы воды объемом 1 л также фильтровали через мембранные фильтры «Millipore», а затем высушивали в сушильном шкафу при 40 °С. Концентрации ТМ определяли на флюоресцентном рентгеноспектрометре RIX-2000 (Rigaku, Япония) с помощью калибровочных графиков, построенных по стандартным растворам ионов металлов (КС-1, ГСО 7330-96). Компьютерная программа прибора позволяла сразу получать концентрации ТМ в мкг/л. При построении калибровочных графиков и пробоопределении характеристики холостой пробы вычитались. Точность метода, оцениваемая по 10 измерениям стандартной пробы с известными концентрациями металлов, 5–15% (для разных металлов), а нижняя граница определения – 1–10 (для Fe, Al, Mn) и 0,1–1 мкг/л для остальных микроэлементов. Погрешность измерения, оцениваемая по 10 измерениям стандартной пробы, 1–2%. С помощью этого же прибора определяли содержание ТМ в донных отложениях с использованием калибровочных графиков, построенных по стандартным образцам различных типов грунта, и компьютерной программы. Пробы ДО отбирали специальным дночерпателем, предназначенным для работы в потоках с большими скоростями и захватывающим слой грунта толщиной 6 см.

Результаты анализов растворенных форм ТМ представлены на рис. 2.3 (а-д).

Прежде всего, обращает на себя внимание наличие заметных выбросов величин концентраций в отдельных створах (для Cu, Zn и Mn), при этом какая-либо синхронность между элементами не наблюдается. Второй важный момент – это заметное различие (также в отдельных створах) между концентрациями в 1997 и 1998 гг. Экспедиционные работы выполнялись примерно в одно и то же время (начало сентября), а указанные годы в климатическом плане практически не отличались друг от друга. При этом пространственное расположение пиков никак не привязано к крупным источникам загрязнения (гг. Волгоград и Астрахань). Величины концентраций отдельных элементов могут заметно меняться и в более короткие сроки: повторная съемка через 2 недели на четырех станциях подтвердила это (табл. 2.3).

Приведенные на рис. 2.3 данные, к сожалению, не дают возможности достоверно уловить переход от русловой части Нижней Волги к дельте (с вершиной на ст. 11) и ее рукавам, начиная со ст. 13 и 14. Для Cd и Pb вообще отмечается достаточно равномерное распределение концентраций на всем исследованном участке, причем эти концентрации заметно ниже рыбохозяйственных ПДК. Концентрации Mn во многих водотоках дельты были в следовых количествах.

# ГЛАВА 1. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НИЖНЕЙ ВОЛГИ И ОСНОВНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЕЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ



**Рис. 2.3** Содержание растворенных форм Zn (а), Cu (б), Mn (в), Pb (г) и Cd (д) в воде Нижней Волги и рукавов дельты (мкг/л)

**Таблица 2.3**  
Содержание микроэлементов в воде (мкг/л) в разные периоды

Место отбора проб	Zn	Cu	Pb	Cd	Mn
с. Ушаковка (ст. 4)	29,5/23,0	0,5/4,0	1,5/2,0	0,29/0,23	2,0/2,5
о. Воловий (ст. 6)	32,5/19	9,0/5,5	сл./4,5	0,27/0,17	1,0/1,0
с. Енотаевка (ст. 9)	30,5/36,5	2,0/1,5	1,0/2,0	0,28/0,25	1,0/5,0
с. В. Лебяжье (ст.11)	33,0/38,0	0,5/0,5	сл./сл.	0,23/0,23	2,0/4,0

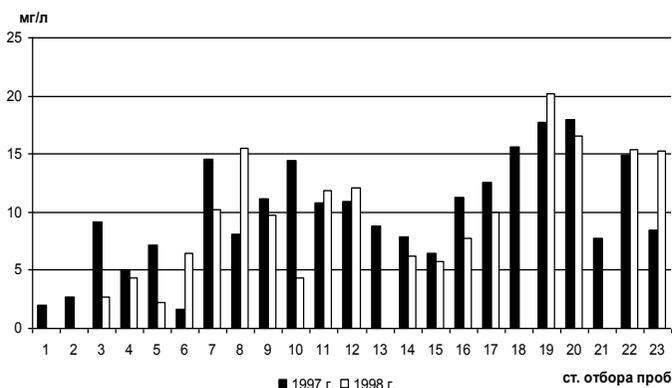
Примечание. Числитель – съемка 18–22.09, знаменатель – съемка 02–05.10.1997 г.

Как уже отмечалось выше, большая часть приоритетных ТМ в водах Верхней Волги переносится, главным образом, во взвешенной форме. Точно такую же картину мы наблюдаем и в русловой части Нижней Волги. Рассмотрим динамику содержания взвешенных веществ в воде в 1997–1998 гг. (рис. 2.4). Здесь прослеживается явная тенденция к возрастанию содержания, начиная от г. Волгограда, что может происходить только за

## ГЛАВА 1. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НИЖНЕЙ ВОЛГИ И ОСНОВНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЕЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ

счет активизации русловых процессов. Такая же картина наблюдается и ниже г. Астрахани в водотоках дельты (начиная со ст. 13 и 14). В то же время распределение концентраций взвешенных форм ТМ на данном участке реки очень слабо коррелирует с распределением самих взвешенных веществ (рис. 2.5 а-г).

Сопоставление концентраций исследованных ТМ в воде и во взвешенном веществе показало, что за исключением Zn в основном они сосредоточены во взвеси, хотя один год может заметно отличаться от другого (рис. 2.6). Так, в среднем по всему участку для Cu имеем соответственно 75 и 50%, для Pb – 80 и 67%, а для Zn только 23,5 и 25%.



**Рис. 2.4** Содержание взвешенного вещества в воде Нижней Волги и рукавов дельты (ст. 11 – вершина дельты)

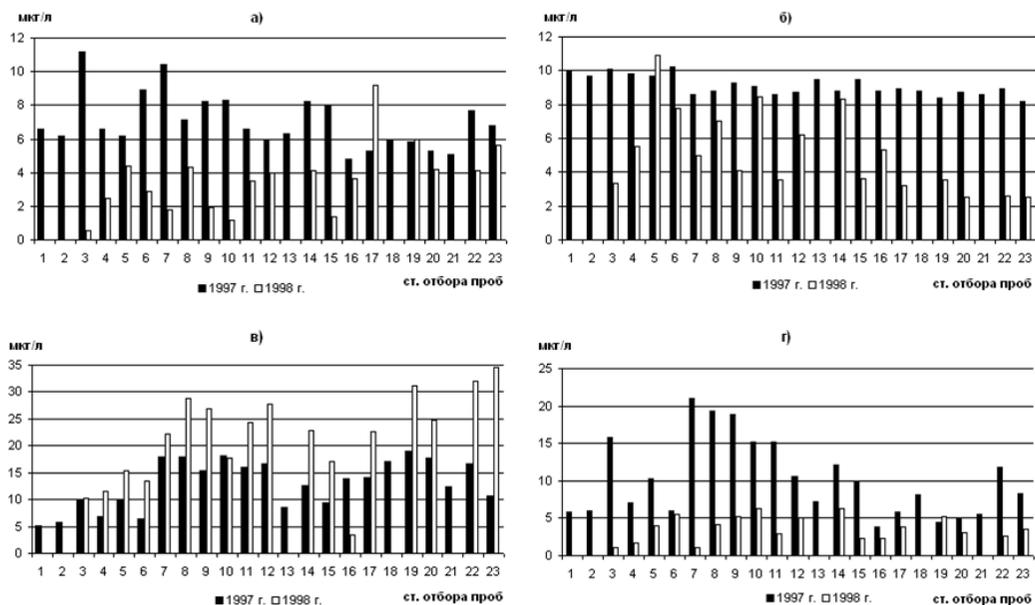
С целью выявления сезонной динамики нами в 1998 и 1999 гг. исследовалось содержание ТМ в воде и во взвешенном веществе р. Волги у г. Астрахани (Кочарян и др., 2009). Пробы воды отбирались в периоды половодья, во время зимней и летне-осенней межени. Наибольшее количество взвеси наблюдалось в пик половодья в мае, наименьшее – в зимний период (табл. 2.4).

**Таблица 2.4**  
**Сезонная динамика соотношения взвешенных и растворенных форм тяжелых металлов в воде р. Волга у г. Астрахань в 1998 г.**

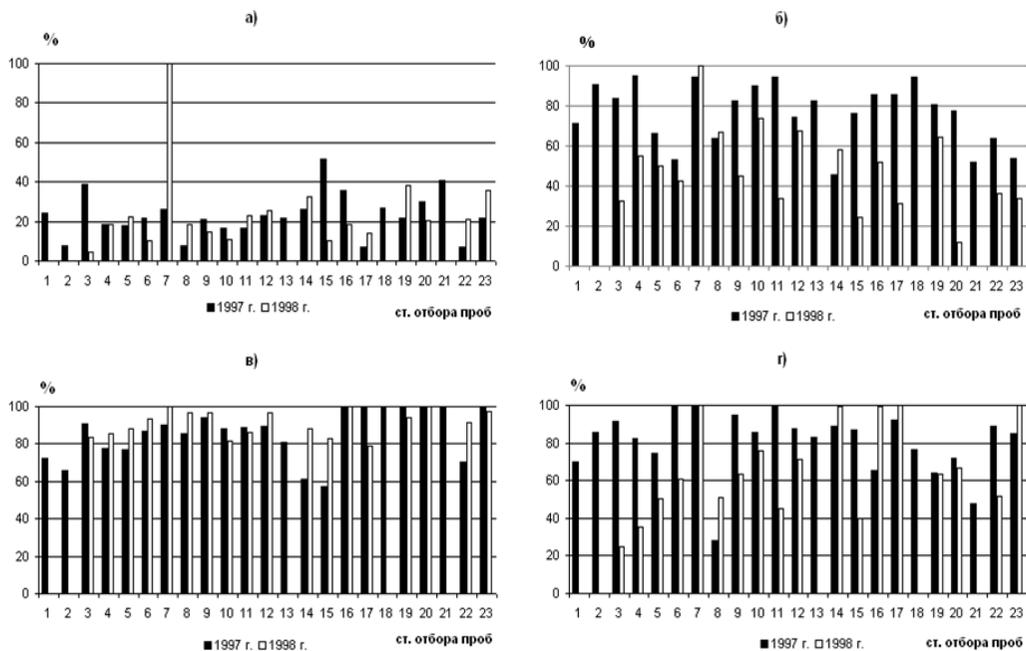
Месяц	Zn, %		Cu, %		Mn, %		Cd, %		Pb, %	
	раст.	взв.								
Январь	100	сл.	100	сл.	34,6	65,4	100	сл.	100	сл.
Май	95,2	4,8	95,3	4,7	16,9	83,1	5,2	94,8	16,2	93,8
Июнь	99,6	0,4	40,1	59,9	15,8	84,2	8,6	91,4	0	100
Июль	88,6	11,4	57,8	42,2	11,7	88,3	4,0	96,0	0	100
Сентябрь	85,1	14,9	45,8	54,2	6,1	93,9	10,0	90,0	0	100

Примечание: Здесь и далее «раст.» – растворенная форма, «взв.» – взвешенная форма

# ГЛАВА 1. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НИЖНЕЙ ВОЛГИ И ОСНОВНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЕЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ



**Рис. 2.5** Содержание взвешенных форм Zn (а), Cu (б), Mn (в) и Pb (г) в воде Нижней Волги и рукавов дельты (мкг/л)



**Рис. 2.6** Содержание концентраций взвешенной и растворенной форм Zn (а), Cu (б), Mn (в) и Pb (г), %

## ГЛАВА 2. ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА В ВОДАХ НИЖНЕЙ ВОЛГИ И ДЕЛЬТЫ РЕКИ

В 1998 г. около 94% Zn переносилось в течение всего года в растворенном виде. Доля взвешенных форм Cu увеличивалась в послепаводковый период от следовых количеств до 50%. Остальные металлы в течение всего года мигрировали, как правило, во взвешенном состоянии. Однако в 1999 г. наблюдалась иная картина. Половодье в 1999 г. было более высоким и продолжительным (77 сут. против 63 сут. в 1998 г.), объем стока за II квартал составил 126,4 км<sup>3</sup> (в 1998 г. – 120,6 км<sup>3</sup>). Расходы воды за период половодья в среднем составили в 1999 г. 18787 м<sup>3</sup>/с (17654 м<sup>3</sup>/с в 1998 г.). Максимальные расходы достигали в 1999 и 1998 гг. 26100 и 26000 м<sup>3</sup>/с соответственно. В этот период существенно повысилась доля взвешенных форм Zn, в апреле она даже несколько превышала долю растворенных (табл. 2.5). В то же время возросла доля растворенных форм Mn, а в другие сезоны года он мигрировал преимущественно во взвешенном состоянии. Обе формы Cu и Pb в течение всего 1999 г. были представлены примерно в равных количествах.

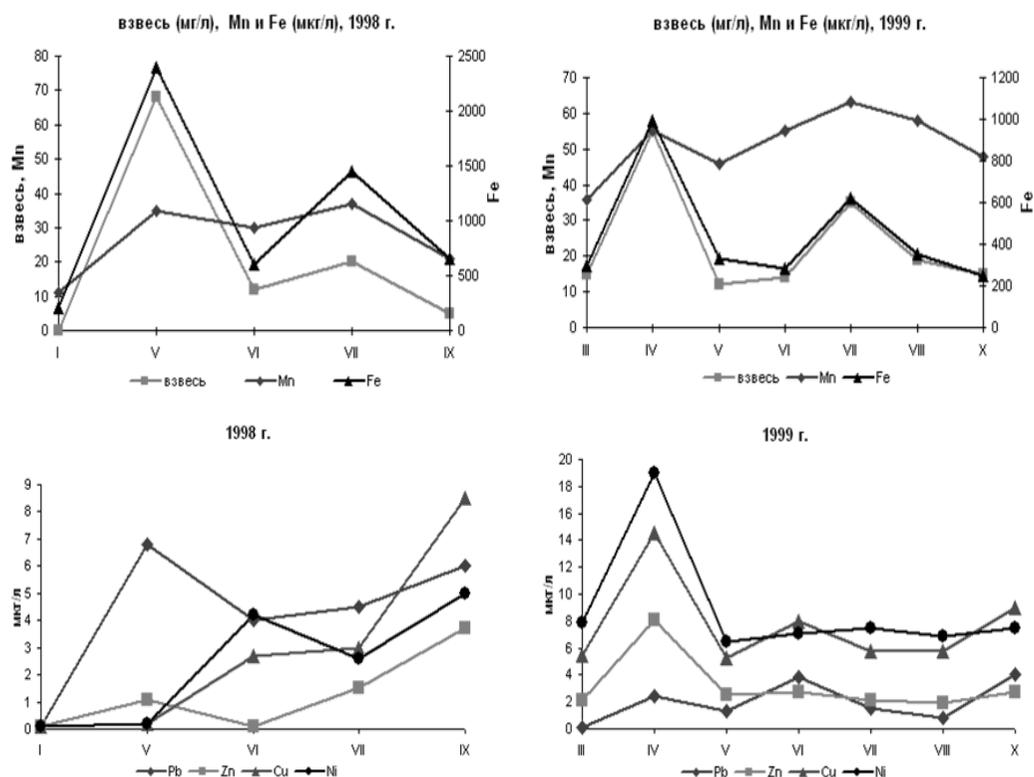
**Таблица 2.5**

**Сезонная динамика соотношения взвешенных и растворенных форм тяжелых металлов в воде р. Волга у г. Астрахань в 1999 г.**

Месяц	Zn, %		Cu, %		Mn, %		Pb, %	
	раст.	взв.	раст.	взв.	раст.	взв.	раст.	взв.
Март	92	8	59	41	28	72	91	9
Апрель	45	55	29	71	33	67	45	55
Май	89	11	56	44	41	59	62	38
Июнь	86	14	46	54	4	96	52	48
Июль	96	4	63	37	43	57	64	36
Август	94	6	51	49	8	92	82	18
Сентябрь	93	7	34	66	10	90	50	50

Годовая динамика содержания взвешенных форм Fe и Mn в воде Волги у г. Астрахани согласуется с содержанием в воде взвешенного вещества, имеющим 2 пика, приходящихся на апрель-май (паводок) и июль (рис. 2.7). Для других микроэлементов подобная закономерность отсутствует. Анализ абсолютных значений содержания металлов во взвеси показывает, что зимой взвешенные формы обнаруживаются только для железа и марганца, остальные металлы присутствуют в следовых количествах. В половодье в р. Волгу поступает наибольшее количество взвешенных веществ. Однако повышенные концентрации ТМ во взвеси наблюдаются не только в паводок, но и в период летне-осенней межени (июнь-сентябрь). Одной из причин этого, по-видимому, является поглощение металлов фитопланктоном, вследствие чего летний период массового развития фитопланктона сопровождается понижением количества тяжелых металлов в воде и его увеличением во взвеси.

## ГЛАВА 2. ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА В ВОДАХ НИЖНЕЙ ВОЛГИ И ДЕЛЬТЫ РЕКИ



**Рис. 2.7** Сезонное распределение взвеси и взвешенных форм тяжелых металлов в воде р. Волги у г. Астрахани

Таким образом, межгодовая и сезонная изменчивость как содержания обеих форм металлов, так и их соотношения в зависимости от внешних условий значительна. Содержание ТМ во многом определяется расходами воды р. Волги и количеством взвешенных веществ, а также продукционными процессами. Сезонные различия в формах содержания элементов в воде Волги велики и не совпадают для рассмотренных элементов. Наиболее четко прослеживается возрастание взвешенных форм всех рассмотренных элементов в период половодья; преобладание растворенной формы над взвешенной для Zn (кроме половодья) и взвешенной над растворенной для Mn.

### 2.2 Углеводороды в воде

В данном разделе будет кратко описана ситуация с нефтяным загрязнением в водах Нижней Волги. Прежде всего, отметим, что существует несколько различных подходов к терминологии для обозначения этих веществ. Ранее в основном использовался термин

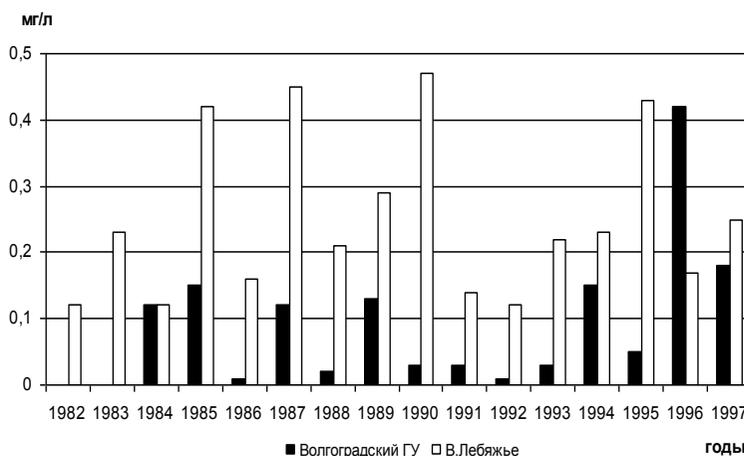
«нефтепродукты», который и сейчас фигурирует во многих работах (Никаноров, 2011).

С другой стороны, если для анализа проб воды используется метод инфракрасной спектрофотометрии, он позволяет определить концентрацию органического вещества по наличию  $\text{C}_2\text{H}_2$ - групп, которое традиционно называют «нефтяными углеводородами» (НУ) (Изучение и обзор стока..., 2006; Островская и др., 2009а, 2009б). С нефтяными углеводородами также часто отождествляют алифатические углеводороды (АУВ) (Израэль и др., 1993; Израэль, Цыбань, 1989; Найденко, 2003; Немировская, Лисицын, 2011).

В данном случае мы будем использовать термин «углеводороды» (УВ), поскольку он охватывает весь класс веществ природного и антропогенного происхождения.

Рассмотрим сначала соотношение величин концентраций УВ в нижнем бьефе Волгоградского гидроузла и в вершине дельты (с. В.Лебяжье), т.е. в пределах русловой части Нижней Волги (рис. 2.8).

Из представленного на рис. 2.8 временного ряда со всей очевидностью следует, что к концу участка реки содержание УВ резко возрастает, и в 12 случаях из 14 это возрастание составляет от 1,5 до 15 раз. По-видимому, единственной причиной этого роста можно считать судоходство и связанное с ним загрязнение реки. Если не принимать во внимание сточные воды промышленной агломерации г. Волгограда, единственным крупным источником УВ являются нефтяные терминалы, расположенные в нижнем бьефе Волгоградского ГУ. Но, как будет показано ниже, влиянием г. Волгограда можно пренебречь, а наличие терминалов может сказаться только на начальном участке.



**Рис. 2.8 Среднегодовые величины концентраций УВ в воде в нижнем бьефе Волгоградского ГУ и вершине дельты (с. В. Лебяжье)**

ГЛАВА 2. ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА В ВОДАХ НИЖНЕЙ ВОЛГИ  
И ДЕЛЬТЫ РЕКИ

С целью выявления причин увеличения концентраций УВ в воде в 1997–1998 гг. были проведены совместные корабельные экспедиции ИВП РАН и КаспНИРХа на участке от г. Волгограда до г. Астрахани и в отдельных рукавах дельты. Отбирались пробы воды, взвеси, донных отложений, в которых определяли содержание ТМ (рассмотрены выше) и УВ (табл. 2.6).

**Таблица 2.6**

**Содержание углеводородов в воде русловой части Нижней Волги и отдельных рукавов дельты (1997–1998 гг.)**

Номер станции	Место отбора проб	УВ, мг/л	
		1997 г.	1998 г.
1	г. Волгоград, нижний бьеф ГУ (2545 км)	0,06	-
2	г. Волгоград, порт Татьяна (2580 км)	0,11	-
3	пос. Светлый Яр (2597 км)	0,12	0,18
4	с. Ушаковка (2617 км)	0,08(0,04)	0,04
5	с. Каменный Яр (2660 км)	0,05	-
6	о. Воловий (2705 км)	0,08(0,05)	0,37
7	с. Соленое Займище (2763 км)	0,06	-
8	пос. Цаган-Аман (2830 км)	0,06	-
9	с. Енотаевка, Арбузный Яр (2884 км)	0,06(0,05)	0,05
10	с. Сероглазка (2935 км)	0,11	0,85
11	с. В.Лебяжье (2986 км)	0,15(0,12)	1,04
12	исток рук. Бузан, тоня Пастухова	-	-
13	о. Дурновский, 30 км выше г. Астрахани	-	-
14	р. Волга, приверх о. Ильинский, 6 км ниже г. Астрахани	0,10	0,35
15	р. Волга, вход в рук. Кизань	-	-
16	исток рук. Кизань	0,06(0,23)	0,17
17	рук. Кизань-Камызяк, пос. Верхнекалиновский	0,08	0,24
18	стык Кулагинского и Рытого банков	0,06	0,29
19	Рытый банк, 1 км ниже дач	0,05	0,12
20	Кировский канал, вход в Каменную Яму	0,05	0,11
21	вход в Каменную Яму (култук)	0,10	0,12
22	Волго-Каспийский канал, 4-я Огневка	0,06	0,05
23	Волго-Каспийский канал, 9-я Огневка	0,22	0,12

Примечание. В скобках даны результаты повторной съемки через 6 дней.

Содержание углеводородов определяли методом ИК-спектрометрии по ПНД Ф 14.1:2.5-95 с экстракцией  $CCl_4$ . Регистрацию спектров поглощения экстрактов в интервале длин волн  $2700-3100\text{ см}^{-1}$  производили на инфракрасном спектрофотометре ИКС-40 (кюветы кварцевые, длина 50

мм). Анализ волн проводился по полосе поглощения асимметричных валентных колебаний метиленовых групп ( $2926\text{ см}^{-1}$ ), для калибровки прибора использовали государственный стандартный образец состава нефтепродуктов МСО 0045: 1998.

Данные, представленные в таблице 2.6, подтверждают факт возрастания концентрации УВ к вершине дельты, хотя сами величины заметно различаются (в 1998 г. концентрации в среднем были выше, чем в 1997 г.). В обоих случаях наблюдается тенденция к снижению содержания УВ после ст. 14 (ниже г. Астрахани) в рукавах Кизань-Камызяк и Бахтемир (или Волго-Каспийский канал). Более детальное описание ситуации в рукавах дельты будет дано ниже, а здесь лишь заметим, что отмеченная тенденция в русловой части характерна и для настоящего времени. Так, в работе (Макарова и др., 2009) приводятся результаты, полученные в ходе экспедиционных работ в ноябре 2008 г. на участке от г. Волгограда до г. Астрахани. Авторы не указывают конкретных названий створов (всего 15 станций), однако можно предположить, что эти створы так или иначе сочетаются с нашими створами 1997–1998 гг. В любом случае наблюдается рост концентраций от верхнего участка к нижнему – от 0,08 до 0,12 мг/л.

Наконец, можно упомянуть еще одну работу (Немировская, Лисицын, 2011), где приведены результаты исследований по изменчивости УВ в воде р. Волги от Ивановковского водохранилища до рукавов дельты. Эти данные были получены в ходе выполнения совместной экспедиции Института океанологии РАН и Института водных проблем РАН летом 2009 г. Определялись концентрации алифатических углеводородов (АУВ), которые, как отмечалось выше, во многих работах отождествляются с нефтяными углеводородами. Некоторые из полученных в указанной работе результатов для Нижней Волги представлены в таблице 2.7. На основании своих исследований авторы делают вывод о незначительном нефтяном загрязнении реки. Однако с нашей точки зрения, здесь следует отметить еще ряд важных моментов. Во-первых, подтверждается факт увеличения содержания УВ от г. Волгограда к вершине дельты. Во-вторых, ниже г. Волгограда их содержание ниже, чем в Волгоградском водохранилище, т.е. влияние города на качество воды отсутствует. То же самое относится и к району г. Астрахани. На небольшом расстоянии от г. Нариманов до г. Астрахани (примерно 50 км) наблюдается резкий рост концентрации АУВ, который в данном случае трудно объяснить (на этом участке нет никаких поселков и предприятий). Далее ниже г. Астрахани содержание АУВ уменьшается почти в 4 раза, что также снимает вопрос о воздействии города на качество воды. В-третьих, трудно объяснить резкий рост содержания АУВ в рук. Бахтемир после одноименного поселка до с. Икрыное, поскольку какие-либо существенные источники загрязнения

здесь отсутствуют. Позднее мы вернемся к вопросу о влиянии действительно мощных источников загрязнения (гг. Волгоград и Астрахань) на состояние реки.

Таблица 2.7

Содержание алифатических углеводородов в воде Нижней Волги по данным работы (Немировская, Лисицын, 2011)

Место отбора	Содержание АУВ, мкг/л
выше г. Волгограда	11,6
Ниже г. Волгограда	9,2
с. В.Лебяжье	29,4
г. Нариманов	6,6
выше г. Астрахани	39,2
ниже г. Астрахани	10,4
рук. Бахтемир (с. Бахтемир)	8,0
рук. Бахтемир (с. Икряное)	29,8
рук. Бахтемир (пос. Н.Икряное)	38,8
рук. Бахтемир (пос. Оранжеви)	8,3

### **2.3 Многолетние изменения содержания загрязняющих веществ в воде Нижней Волги и дельты реки**

При анализе многолетних и пространственных изменений концентраций приоритетных ЗВ в водах Нижней Волги были использованы данные наблюдений Росгидромета за период 1978–2010 гг., а также экспедиционные исследования ИВП РАН и КаспНИРХа, литературные источники. На Нижней Волге, включающей в себя участок реки от плотины Волжской ГЭС до вершины дельты Волги (далее именуемый «русловой участок») и саму дельту от вершины до морского края, наблюдения Росгидромета за загрязнением поверхностных вод суши осуществляются на пунктах стандартной сети наблюдений.

Для рассматриваемого периода 1978–2010 гг. наиболее полные данные наблюдений за гидрохимическими показателями имеются для створа Верхнее Лебяжье (табл. 2.8). Результаты статистического анализа стока воды и приоритетных ЗВ в створе В. Лебяжье свидетельствуют, что наиболее низкие значения показателя изменчивости (коэффициент вариации) имеют величины стока и БПК<sub>5</sub>, характеризующие содержание в воде легкоокисляющихся органических веществ (0,14 и 0,19, соответственно). Для других гидрохимических показателей коэффициенты изменчивости имеют существенно более высокие значения. Наиболее высокий коэффициент вариации характерен для УВ (0,86) и цинка (0,66),

ГЛАВА 2. ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА В ВОДАХ НИЖНЕЙ ВОЛГИ  
И ДЕЛЬТЫ РЕКИ

что свидетельствует о более значительной межгодовой изменчивости этих показателей по сравнению со стоком воды. Многолетние изменения концентраций ЗВ на Нижней Волге связаны с колебаниями стока. В рассматриваемый период 1978–2010 гг. среднемноголетняя величина стока воды составляла 257 км<sup>3</sup>, ее среднеквадратическое отклонение было равно 37,2 км<sup>3</sup>. Минимальные величины стока составляли 178, а максимальные – 321 км<sup>3</sup>.

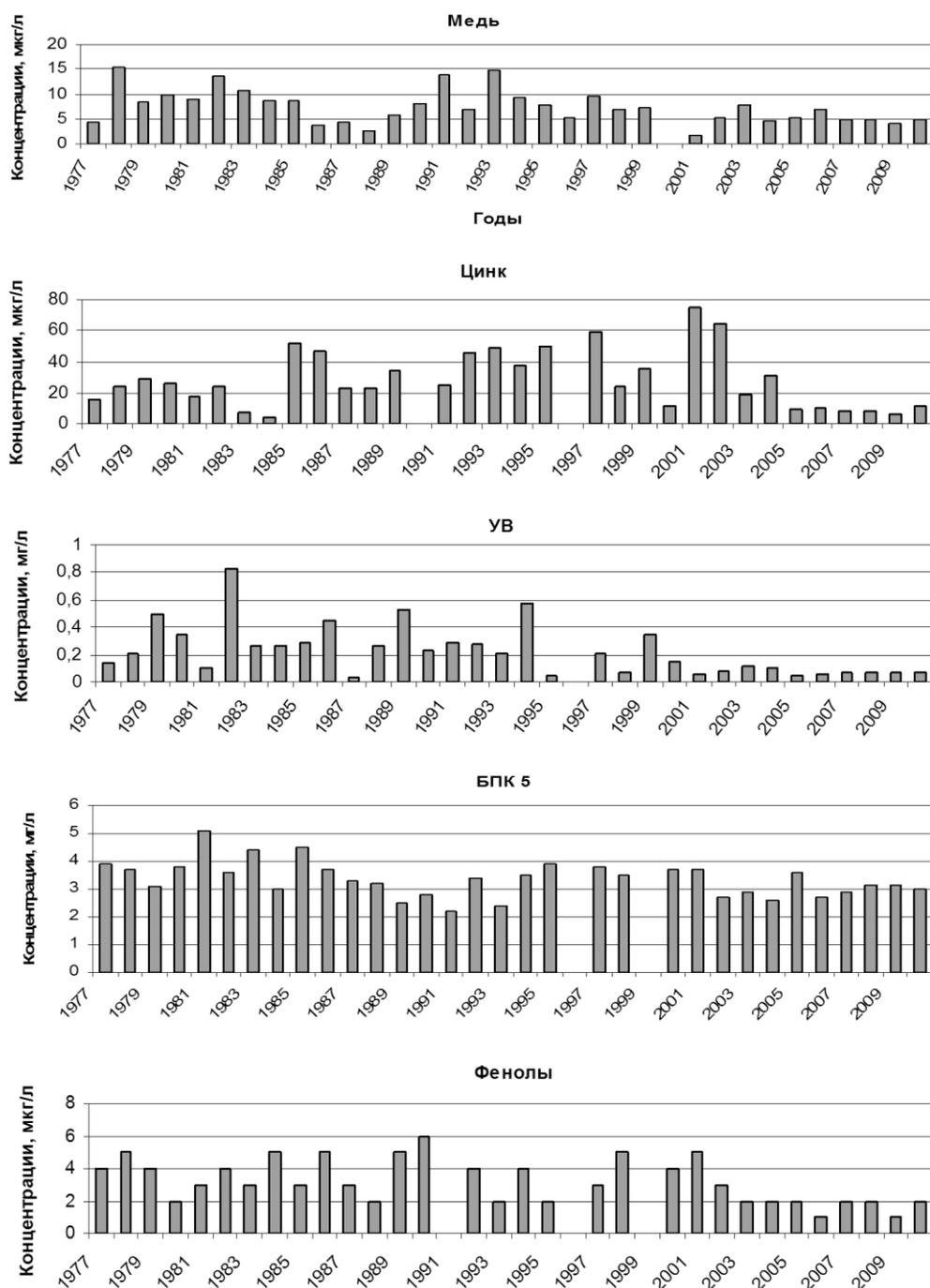
**Таблица 2.8**

**Характеристики межгодовой изменчивости стока воды и гидрохимических показателей в створе Верхнее Лебяжье (вершина дельты) в период 1978–2010 гг.**

Характеристики	Сток воды	Cu	Zn	УВ	БПК <sub>5</sub>	Фенолы
Среднее	257,19	7,46	28,25	0,22	3,36	3,23
Стандартная ошибка	6,48	0,59	3,31	0,03	0,11	0,24
Медиана	255,00	7,10	24,05	0,21	3,35	3,00
Мода	318	5	8	0,07	3,7	2
Стандартное отклонение	37,20	3,39	18,75	0,19	0,64	1,36
Дисперсия выборки	1383,69	11,51	351,64	0,03	0,41	1,85
Коэффициент эксцесса	-0,70	0,17	-0,15	2,32	0,58	-1,03
Коэффициент асимметрии	-0,16	0,76	0,77	1,45	0,54	0,24
Минимум	178,0	1,80	3,80	0,03	2,20	1,00
Максимум	321,0	15,25	74,80	0,83	5,10	6,00
Счет	33	33	32	33	32	31
Коэффициент вариации	0,14	0,45	0,66	0,86	0,19	0,42
Уровень надежности ( $\alpha = 0,05$ )	13,19	1,20	6,76	0,07	0,23	0,50

**Медь.** Средняя многолетняя концентрация растворенной меди в водах Нижней Волги в створе В. Лебяжье составила 7,5 мкг/л (7 ПДК), стандартное отклонение равно 3,4. Максимальная среднегодовая величина равна 15,2 мкг/л (15 ПДК), минимальная – 1,8 мкг/л (табл. 2.8). В многолетней динамике содержания Cu в воде (рис. 2.9) прослеживаются периоды роста и спада величин концентраций. С 1999 г. отмечается снижение среднегодовых величин концентраций Cu, что, видимо, связано со снижением стока в этот период, а также с уменьшением сброса сточных вод в бассейне р. Волги в связи с изменением водопотребления (Демин, Исмайлов, 2003).

## ГЛАВА 2. ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА В ВОДАХ НИЖНЕЙ ВОЛГИ И ДЕЛЬТЫ РЕКИ



**Рис. 2.9** Динамика изменения концентраций загрязняющих веществ в створе В. Лебяжье в 1977–2010 гг.

**Цинк.** Среднеголетняя концентрация растворенного цинка в водах в створе В.Лебяжье составила 28,2 мкг/л (3 ПДК), стандартное отклонение равно 18,8. Максимальная среднегодовая величина равна 74,8 мкг/л (7 ПДК), минимальная – 3,8 мкг/л. В многолетней динамике содержания Zn в воде прослеживаются периоды высокого и низкого содержания (рис. 2.9). Так, в 1977–1985 гг. отмечено невысокое содержание цинка (до 3 ПДК), затем с 1986 по 2003 гг. наблюдался рост концентраций и его и нерегулярные изменения (от 1 до 7 ПДК). С 2004 по 2010 гг. среднегодовые концентрации Zn в воде существенно снизились (до 1 ПДК). Характер межгодовой изменчивости Zn указывает на его «залповое» поступление в реку в вышележащих частях бассейна.

**Углеводороды.** В рассматриваемый период 1978–2010 гг. средняя концентрация УВ в водах Нижней Волги в створе В.Лебяжье составила 0,22 мг/л (4 ПДК), стандартное отклонение – 0,19. Максимальная годовая концентрация равнялась 0,83 мг/л (16 ПДК), минимальная – 0,03 (табл. 2.8).

Как следует из рис. 2.9 в динамике концентраций УВ прослеживается тенденция снижения концентраций с 2000 г. С 1978 по 1995 гг. величины концентраций УВ имели существенно более высокие величины (до 0,8 мг/л) по сравнению с последующим периодом 1996–2010 гг. В некоторой степени это обусловлено уменьшением стока в период с 1996 г., а также снижением судоходства из-за экономического кризиса и др. факторов.

**БПК<sub>5</sub>.** Многолетняя динамика показателя содержания легкоокисляющихся органических веществ (БПК<sub>5</sub>) в водах Нижней Волги в створе В.Лебяжье свидетельствует о достаточно консервативном его поведении (рис. 2.9). Среднеголетнее значение БПК<sub>5</sub> для периода 1977–2010 гг. составляет 3,4 мгО<sub>2</sub>/л (2 ПДК), среднее квадратическое отклонение – 0,6, максимальное значение равно 5,1, минимальное – 2,2 мгО<sub>2</sub>/л.

**Фенолы.** Средняя концентрация фенолов в водах дельты Волги в створе В. Лебяжье составила 3,2 мкг/л, стандартное отклонение – 1,4. Максимальная среднегодовая величина равна 6 мкг/л (6 ПДК), минимальная – 1,0 мкг/л. Значительный диапазон колебаний содержания фенолов в воде свидетельствует о неконсервативном характере их поведения, зависимости содержания фенолов от природных и антропогенных условий, варьирующих в рассматриваемые годы. Характер межгодовой изменчивости концентрации фенолов в водах вершины дельты Волги свидетельствует о снижении уровня их содержания с 2002 г. до 2 ПДК (рис. 2.9).

Представление о пространственно-временной изменчивости гидрохимических показателей на Нижней Волге было получено из

**ГЛАВА 2. ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА В ВОДАХ НИЖНЕЙ ВОЛГИ  
И ДЕЛЬТЫ РЕКИ**

обобщения материалов наблюдений Росгидромета в период 2001–2010 гг. на 11 станциях (табл. 2.9).

**Таблица 2.9**  
**Стационарные пункты наблюдений Росгидромета за химическим составом  
воды на Нижней Волге**

Водоток	Пункт наблюдений	Координаты пункта наблюдения		Расстояние от устья, км	Расположение створов
		с.ш.	в.д.		
р. Волга	пос. Цаган-Аман	47°30′	46°44′	299	6 км ниже пос. Цаган-Аман, 163 буй
р. Волга	с. В.Лебяжье	46°45′	47°48′	156	в черте с. Верхнее Лебяжье
р. Волга	г. Астрахань, ПОС	46°25′	48°00′	112,5	0,5 км выше г. Астрахани, 0,5 км выше пос. ЦКК
р. Волга	г. Астрахань, ЦКК	46°16′	47°57′	88	1,5 км ниже г. Астрахани
р. Волга	пос. Ильинка	46°12′	47°55′	84	5,5 км ниже г. Астрахани, 0,5 км ниже пос. Ильинка
рук. Ахтуба	с. Селитренное	47°08′	47°28′	153	0,5 км ниже с. Селитренное
рук. Ахтуба	пос. Аксарайский	46°47′	47°58′	99,2	1,0 км выше пос. Аксарайский, 0,25 км ниже а/д моста
рук. Ахтуба	пос. Подчалык	46°39′	48°17′	75,2	в черте пос. Подчалык
рук. Кривая Болда	рук. Кривая Болда	46°22′	48°10′	51,2	0,5 км выше истока прот. Рыча
рук. Камызяк	г. Камызяк	46°07′	48°04′	47	0,8 км ниже г. Камызяк, 0,5 км ниже гидропоста
рук. Бузан	с. Красный Яр	46°32′	48°21′	46	0,5 км ниже с. Красный Яр, 2,3 км ниже гидропоста

Анализ изменения показателей загрязнения вод на станциях Нижней Волги, выполнялся по 15 ингредиентам ( $O_2$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ , ХПК, БПК<sub>5</sub>,  $NH_4^+$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ , Fe, Cu, Zn, Hg, фенолы, УВ, СПАВ). При оценке

состояния загрязненности вод этих участков Нижней Волги были использованы также данные экспедиционных исследований ИВП РАН и КаспНИРХа для этого периода. Имеющиеся данные были сгруппированы следующим образом: русловая часть Нижней Волги (станции Цаган-Аман и Верхнее Лебяжье); станции в районе г. Астрахани (Астрахань ПОС, Астрахань ЦКК, пос. Ильинка); станции, расположенные на р. Ахтуба (с. Селитренное, пос. Аксарайский, пос. Подчалык); станции на отдельных рукавах дельты (рук. Кривая Болда, рук. Камызяк, рук. Бузан). Такое обобщение позволило рассматривать различные участки Нижней Волги, расположенные как в восточной, так и в западной части дельты.

Анализ изменения концентраций гидрохимических показателей в период 2001–2010 гг. показал, что наиболее значительный диапазон их межгодовых колебаний отмечался для Hg, Zn, Cu, УВ. Так, максимальные и минимальные значения концентраций Hg различались в 9–11 раз, Zn в 6 раз, Cu в 5–6 раз, УВ в 3 раза. Меньшие различия наблюдались для ХПК (2,5 раза), общего железа (в 2,2–4,0 раза), БПК<sub>5</sub> (в 1,8–2,4 раза), минерализации (в 1,6–1,7 раза).

В качестве иллюстрации на рис. 2.10–2.14 приведено изменение среднегодовых концентраций Cu, Zn, Fe, УВ и фенолов в период 2001–2010 гг. для указанных станций. Как следует из этих рисунков, падение концентраций отмечается на всех водотоках и станциях, что связано с комплексом факторов, в частности с некоторым уменьшением водности. Однако для различных элементов изменения несколько отличаются.

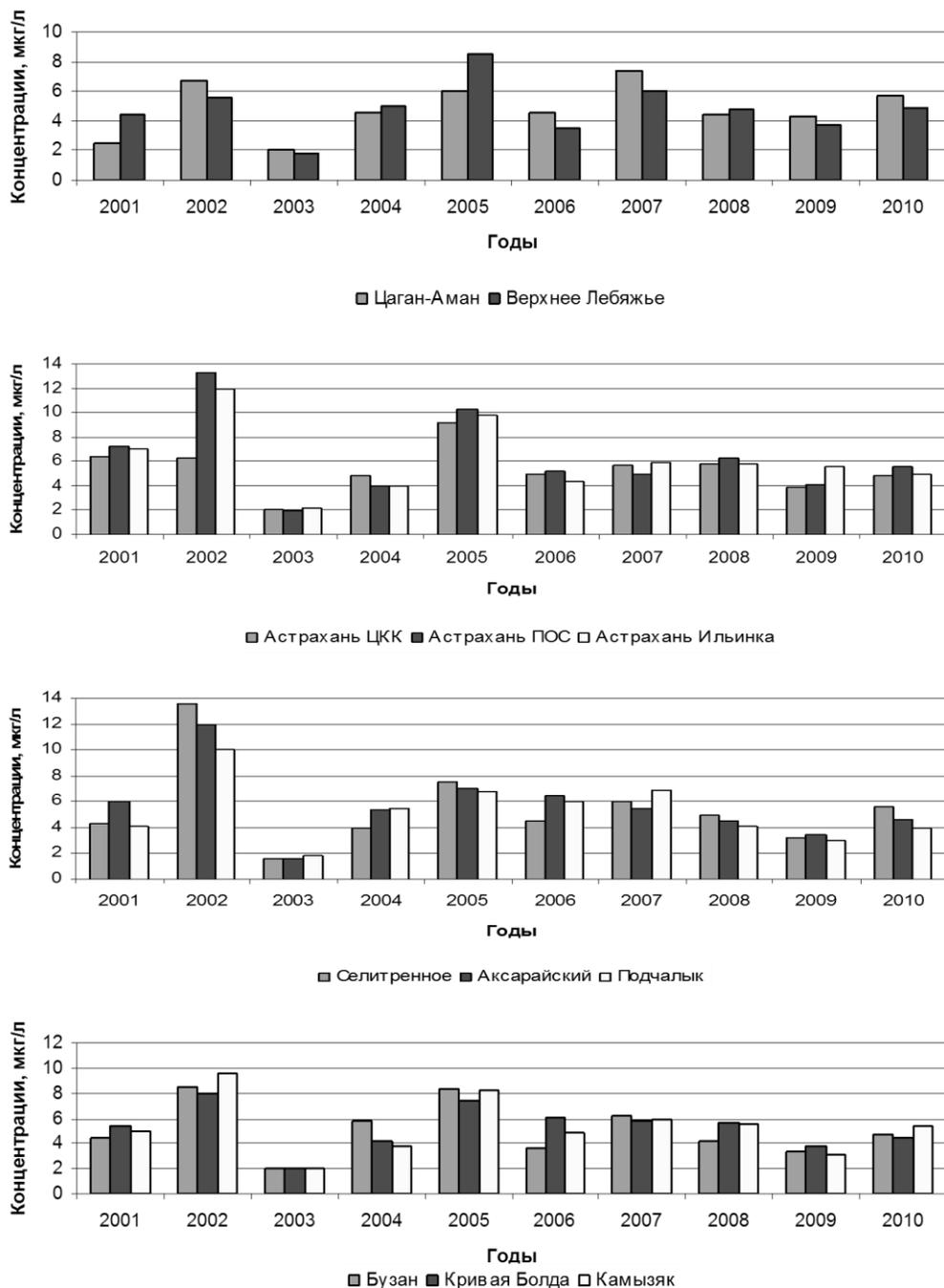
Так, поведение концентраций Cu (рис. 2.10) характеризуется резкими межгодовыми колебаниями, особенно в 2002–2003 гг. Высокие концентрации были отмечены также в 2005 г., затем в последующий период отмечалась стабилизация, особенно на станциях в районе г. Астрахани.

На станциях р. Ахтубы и в рукавах дельты в это же время наблюдалось небольшое снижение ее концентраций. Для Zn характерно резкое снижение концентраций на всех станциях с 2002–2003 гг. (рис.2.11). Подобная картина наблюдалась и для УВ (рис.2.12).

Для концентраций фенолов снижение концентраций отмечено с 2003–2004 гг. (рис. 2.13).

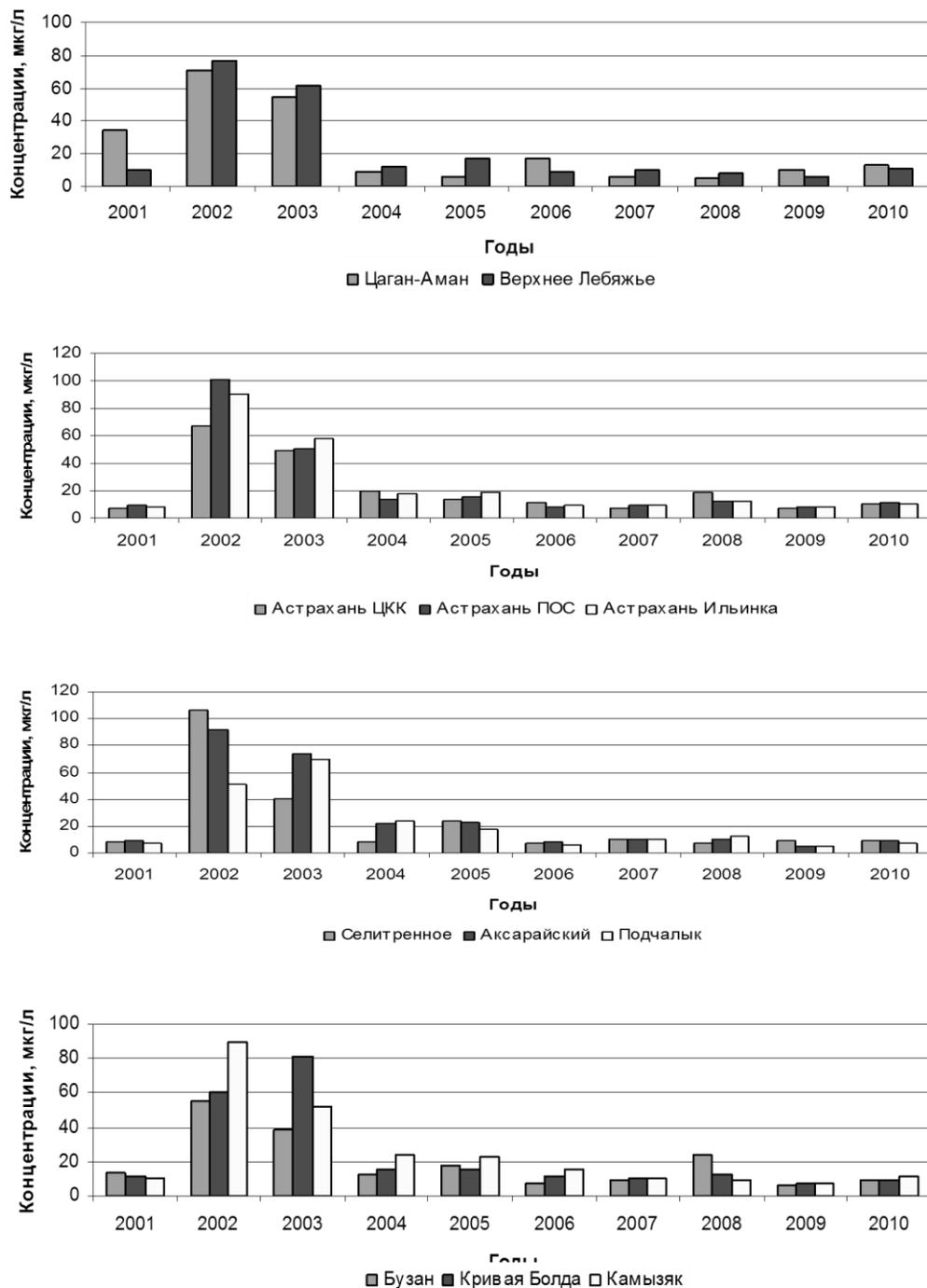
В изменении среднегодовых концентраций Fe тенденция снижения выражена меньше, чем для Cu, Zn, фенолов и УВ. Более четко это снижение отмечено в районе г. Астрахани. Между тем, на р. Ахтубе и в рук. Камызяк в период с 2001 по 2009 гг. прослеживается тенденция роста концентраций. Изменение концентраций железа отличается несколько большим разбросом среднегодовых концентраций на рассматриваемых станциях, особенно на русловых и р. Ахтубе (рис. 2.14).

## ГЛАВА 2. ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА В ВОДАХ НИЖНЕЙ ВОЛГИ И ДЕЛЬТЫ РЕКИ



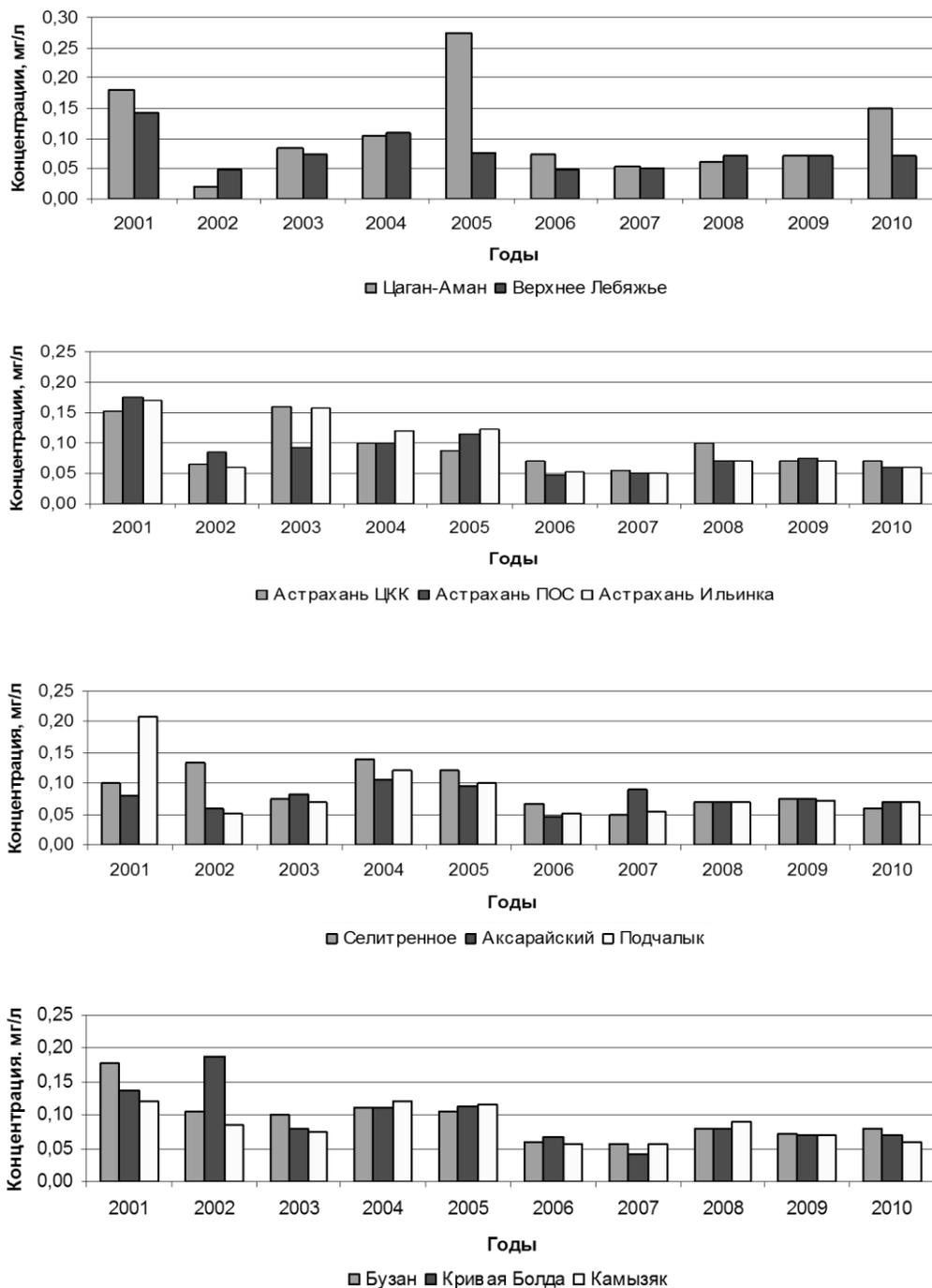
**Рис. 2.10** Изменение концентраций меди в воде на станциях Нижней Волги в 2001–2010 гг.

## ГЛАВА 2. ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА В ВОДАХ НИЖНЕЙ ВОЛГИ И ДЕЛЬТЫ РЕКИ



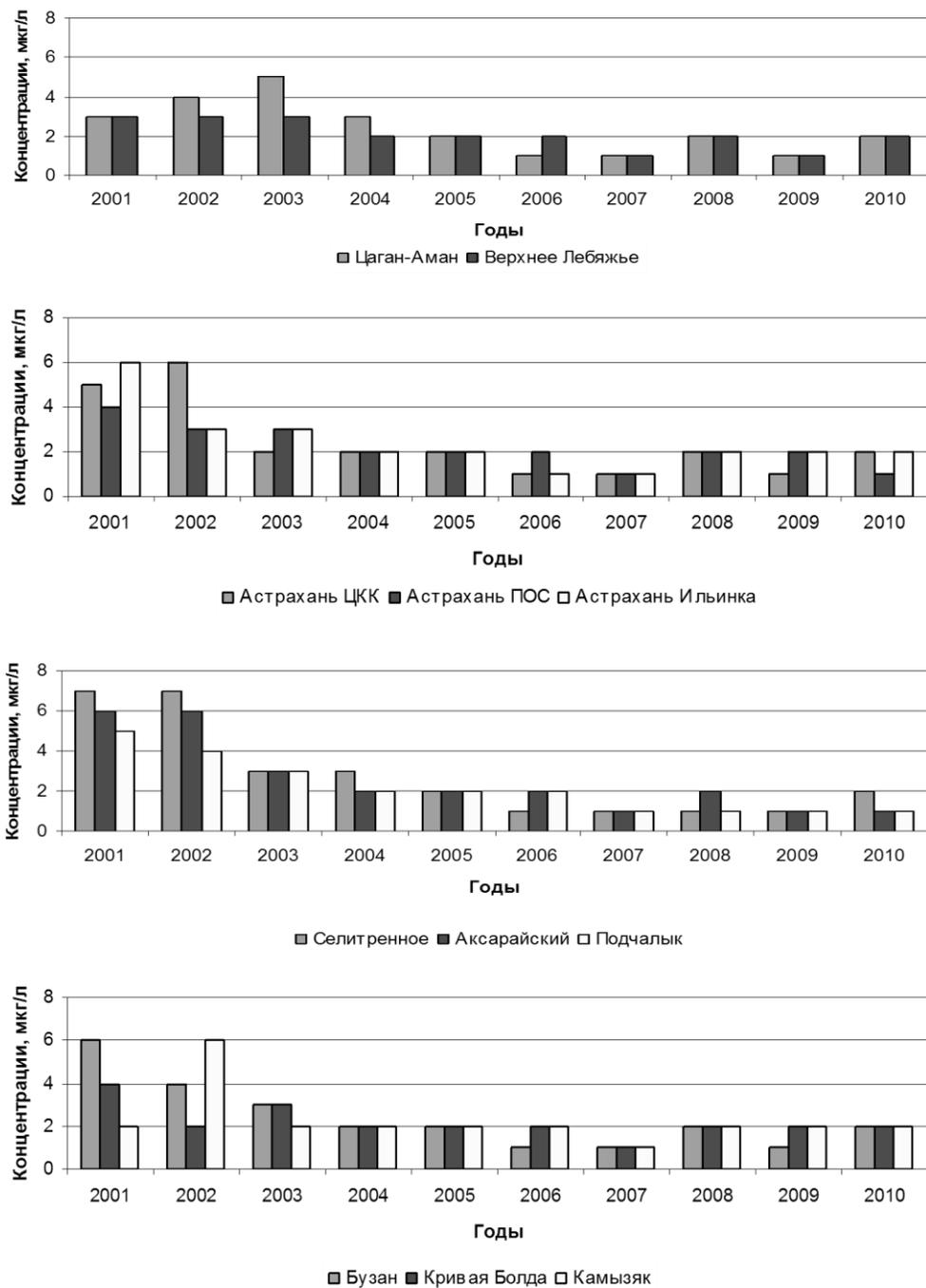
**Рис. 2.11** Изменение концентраций цинка в воде на станциях Нижней Волги в 2001–2010 гг.

## ГЛАВА 2. ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА В ВОДАХ НИЖНЕЙ ВОЛГИ И ДЕЛЬТЫ РЕКИ



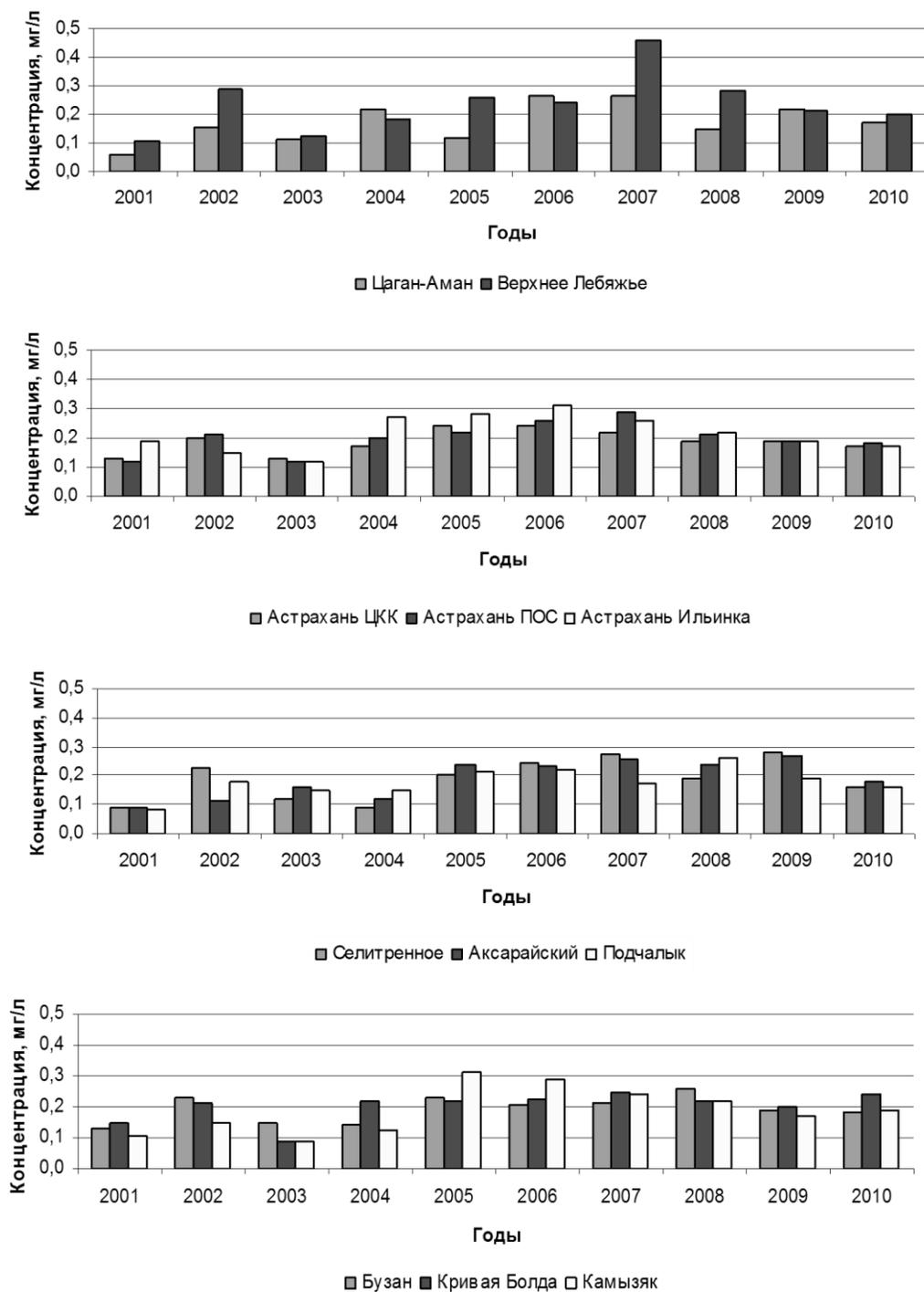
**Рис. 2.12** Изменение концентраций углеводородов в воде на станциях Нижней Волги в 2001–2010 гг.

## ГЛАВА 2. ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА В ВОДАХ НИЖНЕЙ ВОЛГИ И ДЕЛЬТЫ РЕКИ



**Рис. 2.13** Изменение концентраций фенолов в воде на станциях Нижней Волги в 2001–2010 гг.

## ГЛАВА 2. ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА В ВОДАХ НИЖНЕЙ ВОЛГИ И ДЕЛЬТЫ РЕКИ



**Рис. 2.14** Изменение концентраций железа в воде на станциях Нижней Волги в 2001–2010 гг.

Анализ изменения концентраций приоритетных ЗВ на отдельных станциях в период 2001–2010 гг. показывает, что для Cu межгодовые различия отмечались в достаточно узком диапазоне для станций Цаган-Аман, Верхнее Лебяжье, Астрахань ЦКК, а также Бузан, Кривая Болда, Камызяк. Аналогичная картина характерна и для Zn, за исключением 2002, 2003 гг., когда величины среднегодовых концентраций составляли 5–10 ПДК, в остальные годы они менялись в более узком диапазоне – 1–2 ПДК. Для УВ разброс среднегодовых концентраций был минимальным на станциях Селитренное и Аксарайский. Таким образом, поведение среднегодовых концентраций элементов во времени достаточно разнообразно, разброс значений для рассматриваемых станций невелик и составляет от 1,5–2 до 3 раз.

Анализ изменений концентраций ЗВ на различных водотоках Нижней Волги позволил выявить как общие закономерности в изменении концентраций в период 2001–2010 гг., так и различия по станциям.

В общей картине изменения концентраций на рассматриваемых водотоках Нижней Волги прослеживается четко выраженная тенденция снижения концентраций в период 2004–2005 гг. Особенно заметно это для Zn, Cu, УВ, фенолов, и в меньшей степени для Fe. Небольшие различия наблюдаются по отдельным станциям на рукавах (рис.2.10–2.14), но они менее значительны, чем изменения по годам.

Изменение концентраций ЗВ по станциям Нижней Волги показывает, что в отдельные годы разница в концентрациях на отдельных станциях достаточно велика, в другие годы она мала, например, для УВ (ст. В. Лебяжье, Аксарайский, Камызяк) (рис.2.12). Следует отметить, что для русловых станций (Цаган-Аман и В. Лебяжье) межгодовые изменения концентраций Cu были меньше, чем на других станциях (это же относится и к фенолам, Zn). Для УВ отмечаются более высокие различия в межгодовых изменениях концентраций.

Анализ гидрохимических показателей для станций в районе г. Астрахани позволил рассмотреть влияние г. Астрахани на формирование показателей качества вод этого участка Нижней Волги (табл. 2.10). В среднемноголетних показателях влияние г. Астрахани прослеживается в концентрациях ХПК, БПК<sub>5</sub>, Fe, Zn, Cu. Для ряда веществ более высокие концентрации наблюдаются выше города (УВ, БПК<sub>5</sub>, Hg), что, по-видимому, связано с их поступлением из Волгоградского водохранилища. Между тем, для большинства элементов различия в среднемноголетних значениях в створах выше и ниже г. Астрахани в целом за период были невелики. Более заметно различались концентрации Zn (в 1,34 раза), БПК<sub>5</sub> (в 1,5 раза). Таким образом, межгодовые различия максимальных и минимальных концентраций существенно выше, чем различия в концентрациях элементов между двумя створами, расположенными выше

ГЛАВА 2. ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА В ВОДАХ НИЖНЕЙ ВОЛГИ  
И ДЕЛЬТЫ РЕКИ

и ниже г. Астрахань. В створе ниже г. Астрахани превышены значения ХПК относительно хозяйственно-бытовых и коммунально-бытовых нормативов.

Несколько превышены величины БПК<sub>5</sub> в обоих створах, заметно превышены нормативы по Cu (в 6 раз), Zn, фенолам (в 2 раза), УВ (в 1,8–1,6 раз). Таким образом, влияние предприятий г. Астрахани на показатели качества воды проявляется в величинах ХПК, Fe, Zn, Cu, а также минерализации. Однако в динамике приоритетных ЗВ четко прослеживается тенденция снижения концентраций элементов на рассматриваемых водотоках с 2002–2004 гг.

Таблица 2.10

**Многолетние изменения гидрохимических показателей воды на станциях выше (числитель) и ниже (знаменатель) г. Астрахани в 2001–2010 гг. (по данным Росгидромета)**

Гидрохимические показатели	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
ХПК, мг/л	$\frac{21,4}{27,5}$	$\frac{19,5}{21,8}$	$\frac{29,8}{38,3}$	$\frac{38,7}{17,7}$	$\frac{34,2}{32,2}$	$\frac{44,7}{43,7}$	$\frac{47,5}{26,3}$	$\frac{22,6}{22,3}$	$\frac{26,0}{25,8}$	$\frac{23,7}{24,2}$
БПК <sub>5</sub> , мг/л	$\frac{4,4}{4,6}$	$\frac{4,4}{4,2}$	$\frac{2,5}{3,0}$	$\frac{3,2}{6,8}$	$\frac{3,5}{3,6}$	$\frac{2,8}{3,2}$	$\frac{2,8}{2,8}$	$\frac{3,0}{3,0}$	$\frac{3,4}{3,6}$	$\frac{2,9}{3,0}$
Железо общее, мг/л	$\frac{0,13}{0,19}$	$\frac{0,20}{0,15}$	$\frac{0,11}{0,28}$	$\frac{0,24}{0,08}$	$\frac{0,17}{0,27}$	$\frac{0,24}{0,32}$	$\frac{0,22}{0,20}$	$\frac{0,19}{0,22}$	$\frac{0,19}{0,18}$	$\frac{0,17}{0,17}$
Медь, мкг/л	$\frac{6}{7}$	$\frac{11}{12}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{2}$	$\frac{4}{4}$	$\frac{5}{4}$	$\frac{6}{6}$	$\frac{6}{6}$	$\frac{4}{6}$	$\frac{5}{5}$
Цинк, мкг/л	$\frac{9}{9}$	$\frac{49}{104}$	$\frac{39}{20}$	$\frac{19}{56}$	$\frac{23}{21}$	$\frac{11}{10}$	$\frac{8}{9}$	$\frac{19}{13}$	$\frac{8}{9}$	$\frac{11}{11}$
Ртуть, мкг/л	$\frac{0,11}{0,09}$	$\frac{0,02}{0,02}$	$\frac{0,02}{0,02}$	$\frac{0,03}{0,01}$	$\frac{0,01}{0,01}$	$\frac{0,02}{0,03}$	$\frac{0,01}{0,01}$	$\frac{0,01}{0,02}$	$\frac{0,02}{0,02}$	$\frac{0,02}{0,02}$
Фенолы, мкг/л	$\frac{5}{6}$	$\frac{6}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{1}$	$\frac{2}{2}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{2}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{2}$
Углеводороды, мг/л	$\frac{0,16}{0,17}$	$\frac{0,07}{0,06}$	$\frac{0,07}{0,12}$	$\frac{0,09}{0,08}$	$\frac{0,10}{0,12}$	$\frac{0,08}{0,05}$	$\frac{0,05}{0,05}$	$\frac{0,10}{0,07}$	$\frac{0,07}{0,07}$	$\frac{0,07}{0,06}$
Минерализация, мг/л	$\frac{333}{316}$	$\frac{325}{329}$	$\frac{425}{434}$	$\frac{389}{429}$	$\frac{383}{391}$	$\frac{346}{345}$	$\frac{286}{280}$	$\frac{348}{354}$	$\frac{426}{408}$	$\frac{471}{483}$

Существенным изменениям подвержены и сезонные колебания стока гидрохимических характеристик. Для оценки сезонной изменчивости были использованы квартальные данные для периода 1995–2007 гг., приведенные для этого района в литературе (Изучение и обзор стока..., 2006; Устьевая область..., 1998).

С учетом особенностей гидрологического режима Нижней Волги 1 квартал условно принимался соответствующим зимней межени, 2 квартал – половодью, 3 квартал – летней межени и 4 квартал – осенней межени. Значительная внутригодовая неравномерность стока на Нижней Волге

проявляется в различиях его значений для половодного и меженных (зимней, летней и осенней) периодов.

Согласно данным (Устьевая область..., 1998) в период 1961–1993 гг. сток в зимнюю межень был равен 48, 1 км<sup>3</sup>; в период половодья – 101,6, в летнюю межень – 47, в осеннюю межень – 46,3 км<sup>3</sup>, что составляет, соответственно, 19,8; 41,8; 19,3; 19,0% от величины многолетнего стока. Следует отметить, что процентное отношение (к годовому) объемов стока в различные сезоны в средние и экстремальные годы существенно различается. Для экстремально многоводных и экстремально маловодных лет они различаются для периодов летней и зимней межени в 1,8 раза, в половодный период в 2,3 раза, осенней межени в 1,5 раза.

Сезонные изменения гидрохимических характеристик были рассмотрены на примере станции Верхнее Лебяжье в период 1995–2007 гг. Как видно из рис. 2.15 основной особенностью сезонной изменчивости содержания Си в водах вершины дельты Волги является повышение ее концентрации во время половодья (2 квартал года) и явное снижение в летнюю межень в 3 квартале.

Концентрации Zn в водах дельты Волги имеют повышенные значения в зимнюю межень (1 квартал). Самое заметное повышение концентрации Zn наблюдалось с летней межени 2001 г. по половодье 2002. Аналогичная ситуация была характерна и для Си, однако для нее отмечался всплеск концентраций и в 4 квартале 2001 г., что не наблюдалось для Zn.

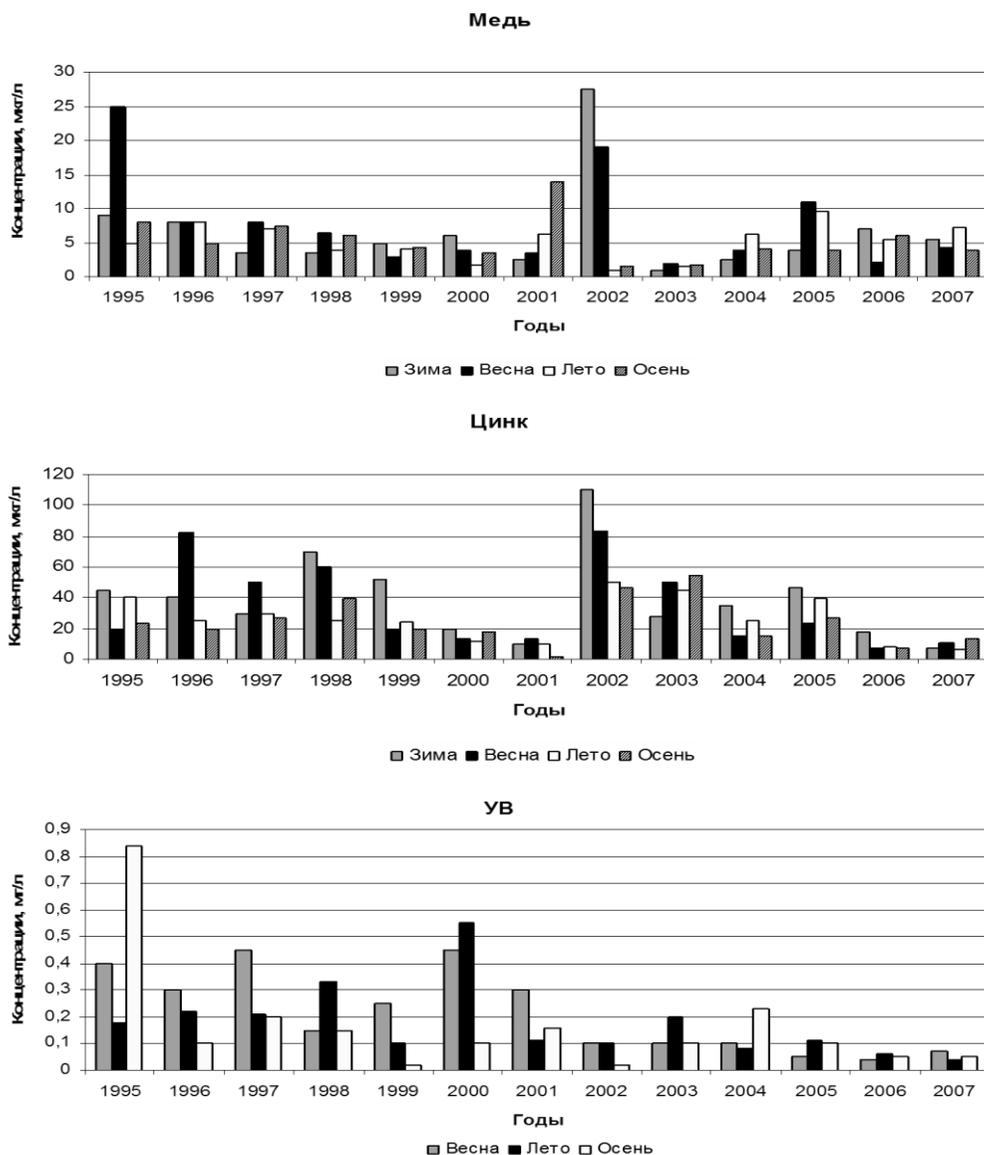
Сезонная изменчивость концентрации УВ в водах дельты Волги выражена достаточно четко (рис. 2.15) Ее основной особенностью является снижение содержания УВ в конце лета и существенное повышение в осеннюю межень (4 квартал). Исключением является заметное снижение в осеннюю межень концентрации УВ в основных водотоках западной части дельты в направлении от верхней зоны дельты к ее морскому краю (Изучение и обзор стока..., 2006).

Для сезонной изменчивости концентрации фенолов в водах дельты Волги характерно повышение их содержания в летнюю межень (3 квартал). Таким образом, наибольшая концентрация ЗВ обычно наблюдается в зимнюю межень, а наименьшая – в летнюю или осеннюю межень.

Значения средних концентраций растворенных в воде ЗВ существенно различен для разных элементов: для хлорорганических пестицидов в 1995–2007 гг. он составлял десятые доли нанограмма в литре воды; для ртути – сотые доли микрограмма; для кадмия – десятые доли микрограмма; для металлов Cu, Mn, Ni, Cr, Co, Pb – единицы микрограммов; для цинка – первые десятки микрограммов; для железа – первые две сотни микрограммов; для фенолов – тысячные доли

## ГЛАВА 2. ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА В ВОДАХ НИЖНЕЙ ВОЛГИ И ДЕЛЬТЫ РЕКИ

миллиграмма; для СПАВ – сотые доли миллиграмма; для углеводов – десятые доли миллиграмма.



**Рис. 2.15** Сезонные изменения гидрохимических характеристик в створе Верхнее Лебяжье в период 1995–2007 гг. по данным Росгидромета

#### **2.4 Оценка загрязненности вод Нижней Волги и ее дельты с использованием комплексных показателей**

В дельту р. Волги с речным стоком поступает большое количество взвешенных и растворенных веществ, химический состав которых определяется природными и антропогенными факторами. В этой зоне происходит осаждение органических и минеральных веществ, в том числе и ТМ, которые при высоких концентрациях токсичны. Разнообразные гидрологические и биогеохимические условия отдельных участков приводят к значительной пространственной и временной изменчивости условий миграции элементов и форм их нахождения в водной среде. Значительный интерес вызывают оценка состояния загрязненности вод Нижней Волги и различия в гидрохимических показателях для крупных дельтовых водотоков (рук. Ахтуба, Бахтемир, Болда, Бузан, Кизань).

Качество воды водных объектов является функцией отдельных показателей химического состава воды, продолжительности и меры воздействия каждого из них (и различных комбинаций этих оценочных характеристик), а также перечня и количества учитываемых в комплексной оценке ЗВ. Одним из основных факторов загрязнения Нижней Волги являются микроэлементы, поступившие в экосистему в результате техногенных процессов (Cu, Zn, Fe, Ni, Pb, Co, Cr, Mn и др.). Помимо микроэлементов важную роль в ее загрязнении играют также УВ, фенолы и СПАВ.

В бассейне р. Волги Росгидрометом проводятся систематические наблюдения за 20–40 показателями качества воды. Банк данных режимных наблюдений за качеством воды, созданный ГХИ (Федеральной службой России по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды), включает также гидрохимические показатели Волгоградского водохранилища и участка Нижней Волги в районе г. Астрахани. Анализ состояния загрязненности вод Нижней Волги и дельты реки был выполнен с использованием данных наблюдений Росгидромета на 11 станциях и комплексных экспедиционных исследований ИВП РАН, КаспНИРХа и др. организаций, а также опубликованных данных за период с середины 70-х гг. до настоящего времени.

В последние годы оценка состояния загрязненности вод с использованием комплексных показателей была усовершенствована (Методические указания. РД 52.24.643-2002). Был предложен целый набор комплексных показателей (КПЗВ, КИЗВ, УКИЗВ, класс качества вод), в которых уровень загрязненности воды определяется через относительную характеристику, рассчитанную по реальным концентрациям совокупности ЗВ. При этом учитывается частота обнаружения концентраций, превышающих нормативы. С учетом уровня загрязненности воды и

частоты обнаружения концентраций, превышающих ПДК, определяются комплексные характеристики, условно соответствующие «долям» загрязненности, вносимым каждым ингредиентом и показателем загрязненности в общее качество воды. Окончательный комплексный показатель качества воды определяется суммированием отдельных показателей, оценивающих вклад каждого ЗВ.

Достаточно простой и достоверной характеристикой антропогенного воздействия на качество воды является коэффициент комплексности загрязненности воды (КПЗВ), который выражается в от 1 до 100%. Чем выше коэффициент комплексности загрязненности, тем хуже качество воды, тем большее влияние антропогенного фактора на нее.

Комбинаторный индекс загрязненности воды (КИЗВ) – относительный комплексный показатель степени загрязненности поверхностных вод, который выражается безразмерной величиной и условно оценивает загрязненность воды водного объекта комплексом ЗВ. Комбинаторный индекс загрязненности (КИЗ) используется в гидрохимической практике при интегральной оценке качества воды по совокупности находящихся в ней ЗВ и частоты их обнаружения.

Наиболее информативными комплексными оценками качества воды являются удельный комбинаторный индекс загрязненности воды (УКИЗВ) и класс качества воды (РД 52.24.643–2002). Удельный комбинаторный индекс загрязненности воды (УКИЗВ) – это относительный комплексный показатель степени загрязненности поверхностных вод, который оценивает в виде безразмерного числа долю загрязняющего эффекта, вносимого в общую степень загрязненности воды в среднем одним из учтенных при расчете комбинаторного индекса ингредиентов и показателей качества воды.

Значение УКИЗВ может варьировать в зависимости от степени загрязненности от 1 до 16. УКИЗВ представляет собой долю индекса КИЗ, приходящуюся на один учитываемый ингредиент. Достоинствами данного метода является сочетание дифференцированного и комплексного подходов к оценке качества воды (Кичигин, Палагин, 2005).

При оценке качества воды и состояния загрязненности водотоков Нижней Волги были использованы комплексные показатели: индекс загрязненности воды (ИЗВ), показатель комплексности загрязнения вод (ПКЗВ), комбинаторный индекс загрязненности воды (КИЗВ), удельный комбинаторный индекс загрязненности воды (УКИЗВ), класс качества воды (Государственный контроль качества воды, 2001).

В основе индекса ИЗВ лежит суммирование превышений концентраций ЗВ над ПДК по ограниченному числу приоритетных ингредиентов. Анализ временной изменчивости ИЗВ в вершине дельты (с. В. Лебяжье) за периоды 1977–1995 гг. и 2001–2010 гг. показывает, что

ГЛАВА 2. ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА В ВОДАХ НИЖНЕЙ ВОЛГИ  
И ДЕЛЬТЫ РЕКИ

наиболее высокие значения ИЗВ (5,5) отмечались в 1987–1988 гг., наиболее низкая величина ИЗВ наблюдалась в 1984 г. С 1991 г. происходило снижение ИЗВ до 2,5–2,8. В период 2001–2010 гг. его величины изменялись в диапазоне от 2,5 до 4,5. По сравнению с началом 90-х гг. в период 2001–2010 гг. отмечается некоторое возрастание ИЗВ, что, по-видимому, связано с некоторым уменьшением речного стока в этот период.

Класс качества воды в вершине дельты в период 1977–1995 гг. по ИЗВ изменялся от 5 «грязные» до 3 класса «умеренно-загрязненные». С 1991 по 1994 гг. класс качества стабильно держался на уровне «загрязненные», а в период с 2001 по 2010 гг. менялся от «загрязненные» до «грязные» (табл. 2.11).

**Таблица 2.11**  
**Изменения комплексных показателей качества вод на водотоках Нижней Волги и класса качества вод в период 2001–2010 гг.**

Водотоки	Параметр	ПКЗВ,%	ИЗВ	КИЗВ	УКИЗВ	Класс качества воды по УКИЗВ
р. Волга-русло	Среднее	48	3,0	66,0	4,4	3«б» очень загрязненная- 4 «а» грязная
	Диапазон	35-61	2,2- 4,3	46,2- 77,0	3,7-5,4	
рук. Ахтуба	Среднее	50	2,9	69,0	4,6	3«б» очень загрязненная- 4 «а» грязная
	Диапазон	46-54	2,0- 5,0	52,1- 82,7	3,7-5,1	
рук. Бузан	Среднее	54	2,8	70,5	4,7	3«а» загрязненная- 4 «а» грязная
	Диапазон	-	2,1- 3,7	51,0- 77,0	3,4-5,1	
рук. Кривая Болда	Среднее	53	2,8	67,5	4,5	3«а» загрязненная- 4 «а» грязная
	Диапазон	-	2,1- 3,4	54,2- 77,3	3,3-5,0	
рук. Кизань	Среднее	53	2,2	63,0	4,2	3«а» загрязненная- 4 «а» грязная
	Диапазон	-	2,1- 5,6	48,0- 71,4	3,2-4,8	

Согласно материалам наблюдений Росгидромета в 2001–2010 гг. основными загрязняющими ингредиентами вод Нижней Волги и дельты реки являются легкоокисляющиеся и трудно окисляющиеся вещества по БПК и ХПК, УВ, фенолы, соединения Fe, Cu, Zn, Hg. Это нашло свое отражение в показателе комплексности загрязненности вод, для большинства станций наблюдений он имел высокие значения. Среднегодовые значения ПКЗВ на рассматриваемых станциях изменялись от 35% (пос. Цаган-Аман) до 61% (Астрахань выше города, целлюлозно-картонный комбинат (ЦКК), и ниже города (пос. Ильинка)). Среднее

значение ПКЗВ по рассматриваемым станциям составляло 52%. Достаточно близкие величины ПКЗВ были характерны для станций Красный Яр, Кривая Болда, Камызяк, Селитренное (53–54%). Заметный вклад в ПКЗВ вносят предприятия г. Астрахани по сравнению со станцией Цаган-Аман, расположенной ближе к Волгоградскому гидроузлу.

Для показателей КИЗВ и УКИЗВ характерна значительная пространственная и временная неоднородность. Наиболее значительные различия в УКИЗВ для станции Цаган-Аман по сравнению с другими станциями (В. Лебяжье, Астрахань выше города, центр города и ниже города) отмечены в 2008 и 2009 гг. Осредненные по этим станциям среднегодовые величины КИЗВ изменялись от 51,8 до 75,8, соответствующие величины УКИЗВ – от 3,4 до 4,9. Различия в величинах УКИЗВ свидетельствуют о неоднородности в содержании ЗВ в воде на рассматриваемых станциях в различные годы. Вследствие маловодности в 2006 г, величины УКИЗВ имели наиболее высокие значения на всех станциях (Бреховских и др., 2009а, 2011).

Анализ показателей загрязнения вод Нижней Волги в 2001–2010 гг. показал заметную их изменчивость и по водотокам дельты Волги (табл. 2.11).

Среднемноголетние величины УКИЗВ в период 2003–2010 гг. изменялись на рассматриваемых станциях от 4,2 до 4,7, т.е. были достаточно близки по сравнению с изменчивостью по отдельным станциям. Так, диапазон изменения величин ИЗВ составлял 2,0–5,6, ПКЗВ – 35–61%, КИЗВ – 46,2–82,7, а УКИЗВ 3,2–5,4 %. При этом диапазон средних величин показателей менялся не столь заметно и составлял для ПКЗВ от 48 (Волга-русло) до 54 (рук. Бузан); для ИЗВ – от 2,2 (рук. Кизань) до 3,0 (Волга-русло); КИЗВ – от 63 (рук. Кизань) до 70,5 (рук. Бузан). Среднемноголетние величины УКИЗВ за период 2001–2010 гг. изменялись от 4,2 (рук. Кизань) до 4,7 (рук. Бузан), т.е. различались менее значительно, чем по отдельным станциям.

Класс качества воды в вершине дельты за рассматриваемый период 1997–2010 гг. по ИЗВ изменялся от 5 класса «грязные» до 3 класса «умеренно-грязные», с 1991 г. по 1994 г. класс качества стабильно держался на уровне «загрязненные», а в период с 2001 по 2010 гг. колебался от «загрязненные» до «грязные». Изменение экономической ситуации в бассейне Волги в 1990–2000 гг. привело к некоторому снижению ИЗВ, однако в последующие годы наблюдается увеличение ИЗВ, хотя и не столь высокое, как в середине 80-х годов. В значительной степени это связано с изменением волжского стока, его более низкими величинами, особенно в 1996 и 2006 гг.

Значительный диапазон колебаний УКИЗВ на рассматриваемых станциях в различные годы свидетельствует о неоднородности в

содержании ЗВ в воде в зависимости от определяющих факторов формирования качества воды на Нижней Волге. Класс качества вод по УКИЗВ менялся в период 2001–2010 гг. от – 3 «а» загрязненная до – 4 «а» грязная. Следует иметь в виду, что наиболее информативным показателем состояния загрязненности вод является УКИЗВ, поскольку он позволяет учитывать случаи, когда вода сильно загрязнена одним или несколькими ингредиентами, но имеет достаточно удовлетворительные характеристики по всем остальным показателям.

Для более полной оценки загрязненности вод были рассмотрены уровни токсического загрязнения (УТЗ) с использованием комплексной экологической классификации качества поверхностных вод суши (Оксиюк и др., 1993). В вышеуказанной классификации выделено 6 классов вод по УТЗ – от незагрязненной до предельно грязной; 3 класса качества воды – удовлетворительной чистоты (3), загрязненная (3а) и грязная (3б); 6 разрядов качества воды: от достаточно чистой (3а), слабо загрязненной (3б), умеренно загрязненной (4а), до сильно загрязненной (4б), весьма грязной (5а), предельно грязной (5б).

Оценка УТЗ вод Нижней Волги производилась по материалам наблюдений Росгидромета на 11 станциях дельты Волги в период 2001–2010 гг. Рассматривались концентрации соединений Cu, Zn, Pb, Cr, Ni, Co, Mn, Fe, а также содержание УВ, фенолов и СПАВ. Как показал анализ, по содержанию соединений Cr, Pb, Co, Hg, Cd, Mn воды на всех станциях относятся к незагрязненным, разряд 3а (достаточно чистые). По содержанию Fe, Ni – к слабо загрязненным (разряд 3б), по содержанию соединений Cu, Zn, СПАВ – умеренно загрязненным (4а), к сильно загрязненным (4б) по фенолам и УВ. В 2010 г. по содержанию УВ воды относились к весьма грязным (разряд 5а). Как показали полученные данные, диапазон изменения УТЗ также менялся по станциям и годам. Для Cu он составлял 3б-4а, для Zn – 3а-4а, для Ni – 3а-3б, для СПАВ – 3б-4а, для фенолов 4б, для УВ – 4б-5а.

Таким образом, уровень токсичности загрязненности воды в рассматриваемый период по 11 станциям изменялся по отдельным элементам от достаточно чистой до весьма грязной. Основными загрязняющими компонентами, формирующими высокий уровень токсичности вод, являются УВ и фенолы.

Анализ многолетних изменений комплексных показателей загрязненности вод Нижней Волги свидетельствует о значительной межгодовой и пространственной изменчивости состояния загрязненности водотоков дельты и руслового участка.

### ГЛАВА 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПОТОКЕ И ОЦЕНКА РАЗМЕРОВ ЗОНЫ ВЛИЯНИЯ КРУПНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЦЕНТРОВ

Как уже отмечалось в главе 2 в ходе экспедиционных исследований в русловой части Нижней Волги и в дельте реки не удалось выявить влияния сточных вод крупных промышленных центров (гг. Волгоград и Астрахань) на гидрохимические показатели расположенных ниже участков реки. Это можно попытаться объяснить снижением производственной активности промышленных предприятий и значительным разбавляющим стоком Волги. Так, на нижний участок Волги загрязняющие вещества (ЗВ) поступают из г. Волгограда, предприятия которого сбрасывают в реку бытовые и промышленные сточные воды с различной степенью очистки, но в основном неочищенные (Чуйков и др., 1996; Государственный доклад, 2008). В перечень ЗВ входят консервативные и легко разлагающиеся вещества. Суммарный сброс сточных вод предприятий города составляет примерно 80 тыс. м<sup>3</sup>/сут., а всего через очистные сооружения города проходит до 450 тыс. м<sup>3</sup>/сут (или соответственно 0,9 и 5,2 м<sup>3</sup>/с). Если считать, что очистные сооружения работают в регулярном режиме, и что средняя величина годового стока реки составляет 250 км<sup>3</sup> (или 7700 м<sup>3</sup>/с), получается, что доля всех сточных вод по отношению к стоку реки составляет не более 0,07%.

Также трудно оценить влияние г. Астрахани на изменение концентраций ЗВ в водотоках дельты. Известно, что 3 крупных очистных комплекса сбрасывают за год в реку суммарно около 70 млн. м<sup>3</sup> сточных вод, что равно поступлению 93, 18 и 12т железа, марганца и свинца, соответственно (Чуйков и др., 1996; Государственный доклад, 2010). Если эти количества перевести на расход вещества в секунду и принять среднегодовой расход воды в реке 4000 м<sup>3</sup>/с (рук. Бахтемир), то получим величины концентраций указанных микроэлементов, соответственно – 0,75, 0,15 0,1 мкг/л. Это существенно (на порядок) меньше реальных значений в реке. Смысл этих рассуждений заключается не в отрицании загрязняющей роли городов, а в том, чтобы показать сложность оценки экологических последствий сбросов ЗВ. Использовать для оценки концентрации растворенных в реке ЗВ в качестве относительной величины весь расход реки корректно в случае полного перемешивание ЗВ в рассматриваемом сечении реки. Перемешивание ЗВ по мере удаления по течению от места сброса зависит от многих факторов. Изучение

процесса распространения области ЗВ в потоке реки осуществляется, в частности, методами математического моделирования.

В настоящее время сформировалось и активно используется научное направление, известное в литературе как вычислительная гидродинамика, основанное на математическом моделировании течений в водных объектах. При разработке математических моделей физическое содержание изучаемой задачи формулируется с помощью замкнутой системы дифференциальных уравнений совместно с известными граничными и начальными условиями. Современный уровень математического обеспечения ЭВМ позволяет использовать математические модели в виде программного комплекса, с помощью которого осуществляется не только расчет, но и выдача результатов в наиболее информативном виде. Результаты расчетов по одному из таких комплексов представлены ниже. В представленном программном комплексе предусматриваются различные сценарии аварийных ситуаций с попаданием ЗВ в Волгу.

### ***3.1 Постановка задачи моделирования течения и массопереноса ЗВ в водном объекте***

Основой представленной модели является система дифференциальных уравнений динамики и массопереноса. Для описания динамики использовалась система уравнений «мелкой воды», записанная в интегральной форме. Таким образом, в данной постановке рассматривалось усредненное по локальной глубине течение воды и нефти. Система дифференциальных уравнений динамики решается специфическим конечно-разностным методом (Годунов и др., 1974), характерная особенность которого состоит в использовании принципов, возникших первоначально для решения уравнений газовой динамики. Это возможно, поскольку уравнения мелкой воды над горизонтальным дном при отсутствии диссипации и ускорения Кориолиса с точностью до обозначений совпадают с уравнениями для баротропных течений газа с показателем адиабаты равным двойке. Важным моментом при создании этого метода является использование точного решения соответствующей автомодельной задачи в численном алгоритме. Благодаря этому подходу удается преодолеть сложности расчета течений при образовании в них гидравлических прыжков, при течении по сухому дну (выход волны на берег при наводнении), при больших градиентах искомых величин, а также русел с переменным рельефом дна.

Для расчета динамики потока предлагаемая система двумерных уравнений «мелкой воды» в интегральной форме на произвольной

ГЛАВА 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ  
ВЕЩЕСТВ В ПОТОКЕ И ОЦЕНКА РАЗМЕРОВ ЗОНЫ ВЛИЯНИЯ КРУПНЫХ  
ПРОМЫШЛЕННЫХ ЦЕНТРОВ

---

поверхности  $\sigma$  (объема  $W$ ) в пространстве  $(x,y,t)$  имеет вид (Бреховских, Перекальский, 2002; Бреховских и др., 2009б):

:

$$\int_{\sigma} \varphi dx dy + \Pi dy dt + \Phi dx dt + \int_W \psi dx dy dt = 0$$

где:

$$\varphi = \begin{bmatrix} H \\ UH \\ VH \end{bmatrix}; \quad \Pi = \begin{bmatrix} UH \\ U^2H + g/2H^2 \\ UVH \end{bmatrix}; \quad \Phi = \begin{bmatrix} VH \\ UVH \\ V^2H + g/2H^2 \end{bmatrix};$$

$$\psi = \begin{bmatrix} 0 \\ gH \frac{\partial z_b}{\partial x} + \tau_x \\ gH \frac{\partial z_b}{\partial y} + \tau_y \end{bmatrix}$$

где  $H$  – глубина потока жидкости, м.;

$U, V$  – соответствующие составляющие по осям координат  $x, y$  осредненного по глубине вектора скорости  $U$ , м/сек;

$z_b$  – отметка дна, м;

$\tau_x, \tau_y$  – компоненты касательных напряжений на дне водоема.

Граница области решения задачи состоит из следующих участков:

$\Gamma_1$  – часть границы, через которую жидкость втекает в область  $(Un)_{\sigma} < 0$ ;

$\Gamma_2$  – часть границы, через которую жидкость вытекает из области  $(Un)_{\sigma} > 0$ ;

$\Gamma_3$  – непроницаемая граница области  $(Un)_{\sigma} = 0$ ;

$n$  – внешняя нормаль к границе области  $\sigma$ .

Количество условий на «жидких» участках границы области решения определяется наклоном характеристики (числом Фруда) и знаком  $(Un)_{\sigma}$ .

Граничные условия имеют следующий вид:

на  $\Gamma_1$   $U\tau = 0, U_n^2 + gH = Q$ ;

на  $\Gamma_2$   $(Un)_{\sigma} > 0$ ;

на  $\Gamma_3$   $(Un)_{\sigma} = 0$ ;

здесь  $U\tau, U_n$  – тангенциальная и нормальная к границе составляющие вектора скорости.

Величина  $Q$  характеризует количество энергии, приносимое рекой на входе в расчетный участок.

ГЛАВА 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ  
ВЕЩЕСТВ В ПОТОКЕ И ОЦЕНКА РАЗМЕРОВ ЗОНЫ ВЛИЯНИЯ КРУПНЫХ  
ПРОМЫШЛЕННЫХ ЦЕНТРОВ

---

Граничные условия на ГЗ задаются в результате решения вспомогательной задачи о распаде разрыва.

Стационарное решение уравнений динамики находится с помощью метода установления. В этом случае дивергентные начальные условия могут задаваться произвольно (например, состояние покоя). Для получения нестационарного решения в качестве начального условия использовалось соответствующее дивергентное стационарное поле скоростей.

Вид уравнения массопереноса для концентрации ЗВ представлен в декартовых координатах относительно искомой функции  $C$ :

$$\frac{\partial \hat{c}}{\partial t} + U \frac{\partial \hat{c}}{\partial x} + V \frac{\partial \hat{c}}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left( K_{xx} \frac{\partial \hat{c}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( K_{yy} \frac{\partial \hat{c}}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left( K_{xy} \frac{\partial \hat{c}}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( K_{yx} \frac{\partial \hat{c}}{\partial x} \right) + F$$

где  $F$  – источники ЗВ, которые могут задаваться в любых местах реки и характеризуются расходом и концентрацией. Задается время сброса каждого из источников ЗВ. В данной постановке одновременно могут действовать источники одного типа ЗВ.

На границе выхода из области решения (Г2) выставлялись «мягкие» условия погранслоного типа.

Граничные условия на входе (Г1) в расчетный участок задавались как стационарные фоновые (типа Дирихле). На выходе (Г3) выставлялись условия Неймана.

Исходные значения коэффициентов дисперсии в продольном ( $K_u$ ) и поперечном ( $K_v$ ) направлениях относительно вектора скорости определялись с помощью эмпирических выражений (Forrest, Holly, 1985):

$$K_u = \alpha_u \times U^* \times H$$

$$K_v = \alpha_v \times U^* \times H$$

где  $U^*$  – динамическая скорость, м<sup>2</sup>/с,

$$\alpha_u = 100, \alpha_v = 0,6 \text{ – безразмерные коэффициенты.}$$

Динамическая скорость  $U^*$  вычисляется через среднюю по глубине скорость течения  $U_m$  (Орлов и др., 1986):

$$U^* = 0,06 U_m$$

Коэффициенты дисперсии  $K_{xx}$ ,  $K_{yy}$ ,  $K_{xy}$  были получены с использованием известных значений  $K_u$ ,  $K_v$  и поворотом системы координат, связанной с вектором скорости относительно декартовой системы.

Уравнение массопереноса после дискретизации по определенной схеме решалось модифицированным методом продольно-поперечной прогонки (Патанкар, 1984).

Вводимая цифровая информация состояла из задания конфигурации берегов, островов и рельефа дна. Назначалось количество узлов вдоль и поперек реки. С помощью созданного программного модуля осуществлялась обработка вводимой информации и построение разностной сетки, покрывающей расчетную область.

Временной шаг для полученной явной разностной схемы определяется на каждом временном интервале по определенной полуэмпирической методике, позволяющей с минимальным запасом находить оптимальное значение временного шага для всей сеточной области.

Дискретный аналог уравнения массопереноса реализуется на «шахматной» сетке, узлы которой размещаются в центре элементарных ячеек сетки, построенной для решения динамической задачи (Патанкар, 1984). На этом этапе производится переход из физической области решения в вычислительную (математическую) с помощью невырожденного преобразования, что позволяет упростить аппроксимацию производных искомых функций.

В программном комплексе предусмотрен блок по расчету динамического взаимодействия двух водных потоков в месте их слияния. Это позволяет в принципе рассчитывать сеть водных объектов по их динамическому взаимодействию и переносу загрязняющих веществ.

Программный комплекс помимо адекватности воспроизведения последствий аварии должен обладать быстродействием при расчете любой возможной или реально произошедшей аварийной ситуации. В этом случае оперативно полученный прогноз развития аварии позволяет своевременно оценить стратегию ее локализации и минимизировать загрязнение окружающей среды.

В программном комплексе предусмотрен расчет влияния на водную среду ЗВ двух типов: консервативных и неконсервативных. В данной версии в качестве ЗВ неконсервативного типа рассматривается загрязнение нефтяного происхождения (нефть, нефтепродукты) как самого универсального загрязнения для водных объектов.

Помимо диффузии и разбавления основным течением на скорость деградации растворенной нефти влияют абиотические и биотические факторы. В расчете рассматривается влияние временного фактора и температуры воды на период распада нефти. Влияние других факторов (кислотность водной среды, концентрации кислорода, фосфора, азота, роль бактерий) может быть предусмотрена достаточно просто в данной

программной постановке комплекса. Сложность состоит в недостаточной адекватности и надежности приводимых натуральных наблюдений для случая пресной воды.

Приведенный здесь программный комплекс моделирует перенос взвешенных и растворенных в воде углеводородных компонентов нефти. Моделирование переноса гидрофобных легких фракций нефти на поверхности водного объекта под воздействие течения воды и ветра рассматривается в пункте 3.4.

Вводимая в программный комплекс информация о водном объекте предполагает упрощение деталей, которые с точки зрения исследователя являются малосущественными и не оказывающие значительного влияния на гидродинамику и массоперенос. Это предполагает наличие опыта по аппроксимации глубин, береговой линии, контура островов. Вся информация о морфологии водного объекта вводится в базу данных с использованием электронной карты непосредственно с дисплея.

Комплекс включает в себя три блока – гидродинамический, массопереноса и, удобный для пользователя (диспетчера), интерфейс. Задание протокола момента, места наступления аварии и ее характеристики осуществляется пользователем через интерфейс с использованием электронной карты водного объекта. Результаты расчета выдаются в виде кадров микрофильма, которые записываются на диск с указанием времени и со шкалой концентрации загрязняющего вещества.

### ***3.2 Моделирование влияния сточных вод и ливневого стока на качество воды в реке***

Представленный выше программный комплекс использовался для изучения динамики течения и процессов распространения ЗВ на 420-ти километровой участке от г. Волгоград до Астраханского вододелителя.

Как отмечалось выше в Волгограде сосредоточено много крупных предприятий, сточные воды которых содержат токсичные вещества. К ним относятся предприятия химической, нефтегазоперерабатывающей промышленности, предприятия по производству удобрений, медицинских препаратов и т.п. Эти предприятия, как правило, направляют сточные воды после локальных очистных сооружений на городские станции аэрации. Большинство станций нуждаются в модернизации и не исключена опасность загрязнения речных вод из-за возникновения аварийной ситуации на этих станциях.

Помимо указанных источников загрязнения существенную роль в загрязнении реки может играть недостаточно очищенный и отводимый ливневой канализацией поверхностный сток с территорий промышленных

предприятий и самого города (Бреховских и др., 2013, 2015в; Бреховских, Перекальский, 2002). Концентрация ЗВ и расходы воды на ливневых водосливах крайне изменчивы, поскольку полютографы зависят от многих факторов: характера дождя, общего слоя осадков, выпавших с одним ливнем, размеров и конфигурации площади водосборного участка, продолжительности ливня, повторяемости дождей, санитарного состояния водосбора, доли водопроницаемых покрытий, технических характеристик дождевой канализации. При построения полютографов для каждого водосборного участка городской территории требуется значительный объем информации, собираемый в течении многих лет об объемах воды и концентрации ЗВ. Только на основе анализа полютографов может быть проведена строгая количественная оценка поступающей в водный объект массы ЗВ. Из-за отсутствия такой информации для г. Волгограда использована доступная информация о суточных осадках разной обеспеченности и максимальных концентрациях ЗВ в ливневых водах, характерных для крупных городов Волжского бассейна.

Прежде всего, необходимо оценить максимальные расходы воды с городских территорий и максимальные количества ЗВ, поступающих в водные объекты с этим стоком за один дождь.

Средняя продолжительность осадков в г. Волгограде – 25 часов, максимальные суточные осадки, которые могут иметь место 1 раз за 5 лет (20% обеспеченность), равны 34 мм (Дикаревский и др., 1990).

Важное практическое значение имеет информация о площади выпадения дождя над городом. Сплошную область выпадения дождя называют очагом, форму которого обычно принимают в виде деформированного эллипса площадью до 20 км<sup>2</sup>. Многоочаговые поля занимают площадь от 50 до 10 тыс. км<sup>2</sup>, причем в степных районах многоочаговые образования занимают 40% территории. Таким образом, существует вероятность, что значительная часть территории города может одновременно попасть в зону выпадения осадков. Это тем более вероятно, так как пятна в полях короткопериодных осадков очень часто образуют полосатую структуру. Полосы осадков теплого фронта и теплого сектора циклонов имеют ширину около 50 км. Та же ширина характерна и для полос широких холодных фронтов (Алибегова, 1985).

Для расчета величины поверхностного стока использован ландшафтно-гидрологический подход (Молоков, Шифрин, 1977). Расчет проводился по формуле (Перекальский, Абрамов, 2012):

$$S = H (K_1 \times F_1 + K_2 \times F_2 + K_3 \times F_3)$$

где  $S$  – поверхностный сток, м<sup>3</sup>,

$H$  – уровень осадков, м.

### ГЛАВА 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПОТОКЕ И ОЦЕНКА РАЗМЕРОВ ЗОНЫ ВЛИЯНИЯ КРУПНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЦЕНТРОВ

---

$F_1, F_2, F_3$  – площади асфальтовых покрытий, крыш, парков, газонов ( $m^2$ ), соответственно;

$K_1, K_2, K_3$  – коэффициенты стока для асфальта (0,7), крыш (0,75 – 0,95), парков и газонов (0,0 – 0,2), соответственно.

В среднем около 50% общей площади городской территории составляют непроницаемые или полупроницаемые территории с коэффициентами стока 0,75–0,95, остальные площади имеют коэффициент стока 0,0–0,2.

Принимается, что одновременно сплошная область выпадения дождя над городом составляет  $160 \text{ км}^2$ , а сток практически формируется на непроницаемой или полупроницаемой части территории, т.е. с  $80 \text{ км}^2$ . Таким образом, сток при дожде 20% обеспеченности (1 раз в 5 лет) составляет в г. Волгограде  $31,5 \text{ м}^3/\text{сек}$ .

В качестве ЗВ рассматривались соединения меди, содержащиеся в сточных водах, и нефтепродукты, которые преобладают в ливневом стоке. В первом случае рассматривались два варианта: работа очистных сооружений в штатном режиме и аварийный сброс. Как было упомянуто выше, результаты модельного расчета выдавались с заданным периодом времени в виде кадров микрофильма. Из-за ограничения редакцией количества рисунков здесь приводятся для иллюстрации только некоторые из них.

Проведенные расчеты показали, что при штатном режиме сбросов промышленных сточных вод г. Волгограда ( $2 \text{ м}^3/\text{с}$ , содержанием меди  $C = 10$  ПДК), зона загрязнения распространяется на сравнительно малое расстояние вниз по течению (до 3 км.). При этом предполагалось, что источник ЗВ точечный, а сточные воды выпускаются у берега. Фоновой считалась концентрация меди  $4 \text{ мг}/\text{м}^3$ , характерная для воды Волгоградского водохранилища.

В варианте увеличенного сброса промышленных сточных вод (до  $10 \text{ м}^3/\text{с}$ ) с содержанием меди  $100 \text{ мг}/\text{м}^3$  время сброса предполагалось неограниченным (стационарный источник). Расчетное поле концентраций показывает, что изолиния с  $C = 5 \text{ мг}/\text{м}^3$  имеет эллипсовидную форму, вытянутую вдоль берега на 3 км, а в поперечнике на 60 м. Изолиния с  $C = 4,3 \text{ мг}/\text{м}^3$  отдаляется вниз по течению от правого берега (места сброса) и подходит к левому берегу через 50 км. (расстояние полного перемешивания). Фоновое значение достигается через 80 км от места сброса вниз по течению.

При расчете последствий сброса нефтепродуктов с территории г. Волгограда за суточный ливень расход ливневого стока принимался равным  $31,5 \text{ м}^3/\text{сек}$  при концентрации нефтепродуктов  $20 \text{ г}/\text{м}^3$ . Зона загрязнения вытягивается вдоль правого берега. После прекращения ливня

и завершения сброса ЗВ в реку происходит смещение зоны ЗВ вниз и расширение ее поперек течения. Полное перемешивание по сечению реки происходит на расстоянии 140 км от Волгограда на третьи сутки после окончания ливня. При этом концентрация нефтепродуктов здесь превышает ПДК ( $0,05 \text{ г/м}^3$ ) в 2–2,5 раза.

Таким образом, расчеты с помощью модели показывают, что ливневый сток с городских территорий может оказывать заметное влияние на качество воды на значительном расстоянии от города.

### 3.3 Моделирование процесса аварийного распространения загрязняющих веществ

Исследовалось влияние аварийного (здесь и далее рассматриваются модельные аварийные ситуации) сброса нефти в районе населенного пункта Черный Яр при заданном расходе  $4000 \text{ м}^3/\text{сек}$  воды в Нижней Волге (Бреховских и др., 2010б). Аварийный сброс нефти происходил в течение одних суток, затем причина аварии устранялась. Расчет проводился при аварийном сбросе нефти  $7 \text{ т/сут}$ . Через сутки авария была устранена и пятно нефти распространяется вниз по течению с понижением концентрации до 3 ПДК в районе населенного пункта Никольское. В конце третьих суток после аварии концентрация нефти снижается до фоновой – 2 ПДК.

Аналогично рассматривается распространение нефти при увеличении сброса ее количества до  $44 \text{ т/сут}$ . В конце первых суток нефть распространяется на значительное расстояние, приближаясь к населенному пункту Никольское (рис. 3.1а).

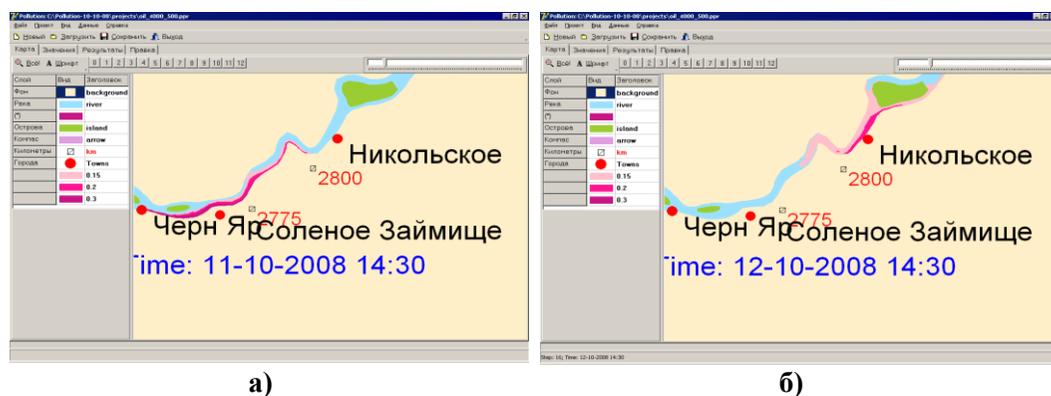


Рис. 3.1 Распространение ЗВ в конце суточного аварийного истечения нефти (а) и через сутки после его прекращения (б)

В конце вторых суток после начала аварийного сброса (сутки после устранения аварии) пятно загрязнения проходит в районе Никольское с максимальным значением концентрации нефти 4 ПДК вблизи правого берега и значительным распространением поперек течения (рис. 3.1б). В расчете отмечается влияние наличия островов и извилистости русла на интенсификацию процесса разбавления нефтяного пятна. Проводилось моделирование изменения распространения пятна загрязнения при значении величины аварийного сброса нефти 44 т/сут и увеличенном значении расхода воды на Нижней Волге.

При расходе воды 6000 м<sup>3</sup>/сек на Нижней Волге в конце первых суток аварийного сброса нефти отмечается значительное распространение загрязнения вниз по течению по сравнению с аналогичной ситуацией при расходе воды 4000 м<sup>3</sup>/сек. В конце вторых суток после начала аварии наблюдается существенное снижение концентрации нефти до 2–3 ПДК в пятне загрязнения в районе с. Никольское. Следует отметить, что отсутствие островов и значительного меандрирования русла на исследуемом участке, увеличение расхода воды в реке (сокращение времени на биохимическое разложение) ускоряет перенос и не оказывает заметного влияния на разбавление пятна нефтяного загрязнения.

Поскольку нефть рассматривается как неконсервативное вещество то скорость ее распада зависит от времени и температуры воды. При указанных величинах загрязнения снижение концентрации нефти в пятне до фонового происходит за 3–4 суток.

### ***3.4 Математическое моделирование переноса гидрофобных легких фракций нефти на поверхности водного объекта при использовании боновой защиты***

Загрязнение водной среды и берегов нефтепродуктами может происходить по разным причинам – например, в результате различных утечек нефтепродуктов в ходе производственной деятельности, либо в результате аварии нефтеналивных танкеров. Вследствие переноса легких фракций нефтепродуктов под действием ветра и течения, загрязнению могут быть подвержены значительные участки акватории и протяженные участки берегов реки. В связи этим необходимо особо обратить внимание на меры защиты берегов с помощью боновых заграждений. Основой представленной модели является система дифференциальных уравнений динамики и массопереноса. Постановка и метод решения задачи динамики течения воды представлены выше в пункте 3.1.

Для расчета распространения нефтяного пятна используется метод прямого статистического моделирования. Достоинством этого метода

моделирования является отсутствие зависимости от сеточной вязкости. Для нашей конкретной задачи представляется важным удобство и естественность использования этого метода для моделирования поверхностного растекания нефтяного пятна под воздействием течения и ветра.

Нефть или другой жидкий углеводород, растекаясь по поверхности водоема проходит ряд стадий трансформации, основными из которых являются – гравитационное растекание, адвективный перенос, турбулентное перемешивание, испарение и т.д.

В результате кратковременности фазы гравитационного растекания образуется начальное нефтяное пятно. В нулевом приближении построения модели расчетным развитием этой фазой трансформации иногда можно пренебречь. Далее рассмотрим некоторые детали процесса трансформации.

Начальное гравитационное растекание изучено сравнительно подробно. В известной работе (Fug, 1971) выведены формулы для начального растекания нефтяного пятна постоянного объема, идеализированной формы, в покоящейся среде. Это изучение дает понятие только о порядке величины зависимости скорости расширения пятна нефти от времени. Более детальный анализ дан в работе (Fug, 1971).

Установлено, что фазу гравитационного растекания можно приблизительно разбить на три стадии:

первая стадия – инерционная, когда силы гравитации уравновешиваются силами инерции;

вторая стадия – вязкая, когда силы гравитации уравновешиваются силами вязкого трения;

третья стадия – поверхностное натяжение уравновешивается силами вязкого трения.

В работе (Hoult, 1972) даны характерные времена развития каждой стадии и автомодельные решения соответствующих уравнений. Первая и третья стадии заканчиваются очень быстро, поэтому доминирует стадия гравитационно-вязкого растекания. Подробный анализ этих стадий дан в (Hoult, 1972).

Для моделирования фазы гравитационного растекания характерен подход, при котором каждый элемент пленки нефти движется по поверхности более плотной воды, взаимодействуя с соседними элементами.

Вывод уравнений движения тонкой пленки нефти на поверхности воды осуществляется, например, в работах (Аникеев, Митуков, 1981; Hoult, 1972) при предположении о пренебрежении скоростью,

ГЛАВА 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ  
ВЕЩЕСТВ В ПОТОКЕ И ОЦЕНКА РАЗМЕРОВ ЗОНЫ ВЛИЯНИЯ КРУПНЫХ  
ПРОМЫШЛЕННЫХ ЦЕНТРОВ

---

направленной поперек пленки, постоянство скорости по толщине пленки, пренебрежении трением о воздух и поверхностным напряжением.

Уравнения имеют вид:

$$\partial h / \partial t + \bar{U} \nabla h = 1 / \rho (Q - K)$$

$$h (\partial \bar{U} / \partial t + \bar{U} \nabla \bar{U}) = -\lambda h \nabla h - \tau / \rho + 1 / \rho \nabla T, \text{ где}$$

$h$  – толщина пленки,

$\bar{U}$  – скорость пленки,

$\rho$  – плотность нефти,

$\lambda = g (R - \rho) / \rho$ ,

$R$  – плотность воды,

$g$  – ускорение силы тяжести,

$K$  – сток массы, описывающий испарение,

$Q$  – источник массы, описывающий поступление нефти в воду,

$\tau$  – трение о воду,

$T$  – тензор вязких напряжений внутри нефти при ее горизонтальном движении.

Для рассмотрения стадии переноса и турбулентного перемешивания возможен подход, при котором перенос нефти рассматривается как перенос и диффузия неконсервативной примеси с положительной плавучестью. На этой фазе движение нефти описывается уравнением вида:

$$\partial C / \partial t + (\bar{U} + W) \nabla C = \nabla (D \nabla C) + Q, \text{ где}$$

$C$  – концентрация нефти на поверхности воды,

$D$  – коэффициент турбулентной диффузии,

$\bar{U}$  – скорость течения воды,

$W$  – скорость ветрового дрейфа нефти,

$Q$  – описывает источник и сток (испарение) нефти.

Дрейф нефти под непосредственным воздействием ветра, учитывается на основе известного соотношения, связывающего скорость ветра и поверхностной скорости воды.

При выводе метода численного моделирования фазы переноса и турбулентной диффузии рассматривался метод Монте-Карло, применимый для любого диапазона пространственно-временных масштабов. Метод основан на трактовке диффузионного процесса как случайного процесса (Галкин, 1975). Основное ядро метода – статистическая модель рассматриваемого процесса растекания нефти. Нефть разбивается на достаточно большое конечное число микрочастиц. Суть метода состоит в прямом моделировании движения этих частиц. При моделировании вся траектория движения каждой частицы состоит из отрезков, которые она проходит за выбранный шаг времени  $\Delta t$ . Перемещение частицы за этот

ГЛАВА 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ  
ВЕЩЕСТВ В ПОТОКЕ И ОЦЕНКА РАЗМЕРОВ ЗОНЫ ВЛИЯНИЯ КРУПНЫХ  
ПРОМЫШЛЕННЫХ ЦЕНТРОВ

---

шаг времени состоит из детерминированного движения со скоростью воды и случайного за счет турбулентности:

$$\Delta X = (\bar{U} + W)_x \Delta t + \Delta S_x$$
$$\Delta Y = (\bar{U} + W)_y \Delta t + \Delta S_y,$$

где  $(\Delta S_x, \Delta S_y)$  – случайные смещения частицы, описывающие турбулентное перемешивание,

$$\Delta S_x = S \cos \theta,$$

$$\Delta S_y = S \sin \theta.$$

Величины  $S$  и  $\theta$  зависят от датчика случайных чисел, распределенных равномерно на отрезке  $[0,1] \rightarrow (R01)$  по формулам:

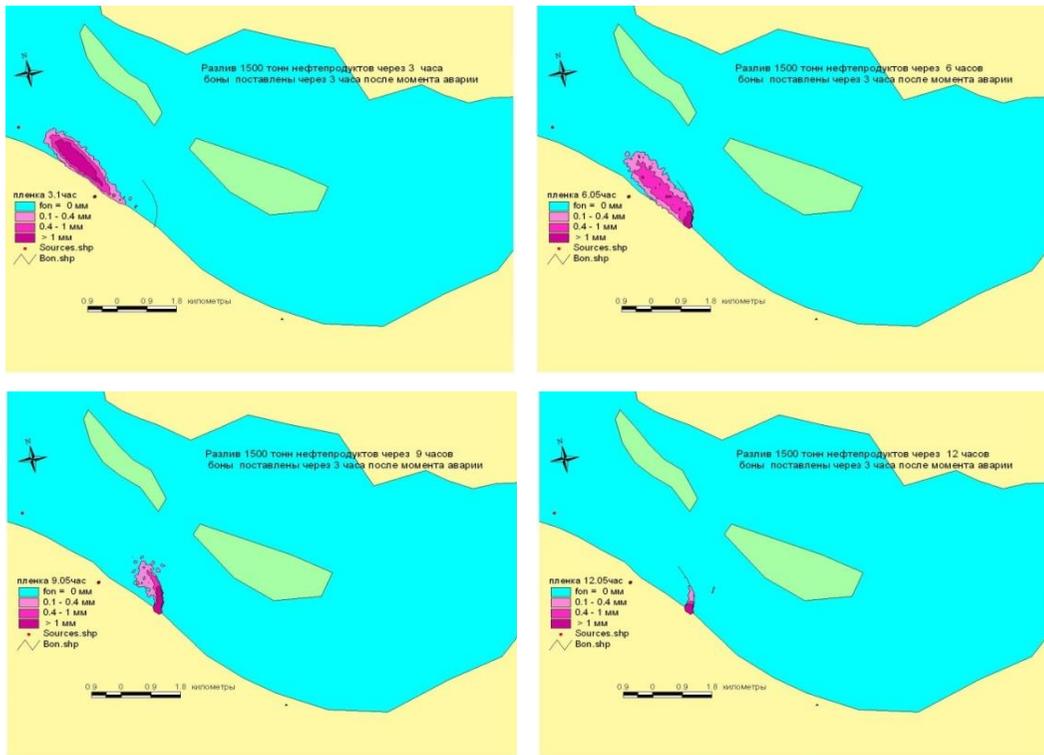
$$S = (R01) \sqrt{12 D \Delta t}$$

$$\theta = (R01) 2\pi.$$

Процедура определения случайного смещения повторяется для каждой частицы. В результате имеется расположение частиц на момент времени  $t + \Delta t$ , которое описывает распределение массы нефти по поверхности воды. Далее этот процесс повторяется. Для каждого момента времени получается распределение частиц нефти по поверхности воды. Усредняя затем распределение массы частиц определенным способом, получаем непрерывное распределение нефти по поверхности воды для любого дискретного момента времени с шагом  $\Delta t$ . Точность метода растёт с увеличением числа микрочастиц и уменьшения шага по времени.

На рис 3.2 – 3.3 приведены примеры, демонстрирующие варианты развития аварийной ситуации и способы установки быстро-разворачиваемых бонов. Общие параметры разлива - 1500 тонн мазута за 1 час, место разлива указано на рисунках точкой. Ветер слабый (можно пренебречь). Испарение не учитывается. Гидродинамическая картина течения рассчитывается предварительно конечно разностным методом, приведенным в работах (Годунов и др., 1974; Бреховских, Перекальский, 2002). На рисунках приведены ситуации для разных стадий развития аварии. Цветовая шкала на каждом рисунке приведена для определения толщин нефтяного пятна в пределах указанных контуров. На первой серии расчетов изображен (рис.3.2) сценарий установки бонов не позднее 3 часов с момента аварии вниз по течению на максимально близком расстоянии от места аварии. Практически весь объем нефтепродуктов удается задержать боновым ограждением. На второй серии расчетов изображен (рис. 3.3) сценарий установки бонов через 6 часов с момента аварии вниз по течению на выбранном расстоянии от места аварии. К этому времени пятно нефтепродукта сильно увеличилось и поэтому не весь объем нефтепродуктов удается задержать боновым ограждением той же длины, что и первом случае.

### ГЛАВА 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПОТОКЕ И ОЦЕНКА РАЗМЕРОВ ЗОНЫ ВЛИЯНИЯ КРУПНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЦЕНТРОВ

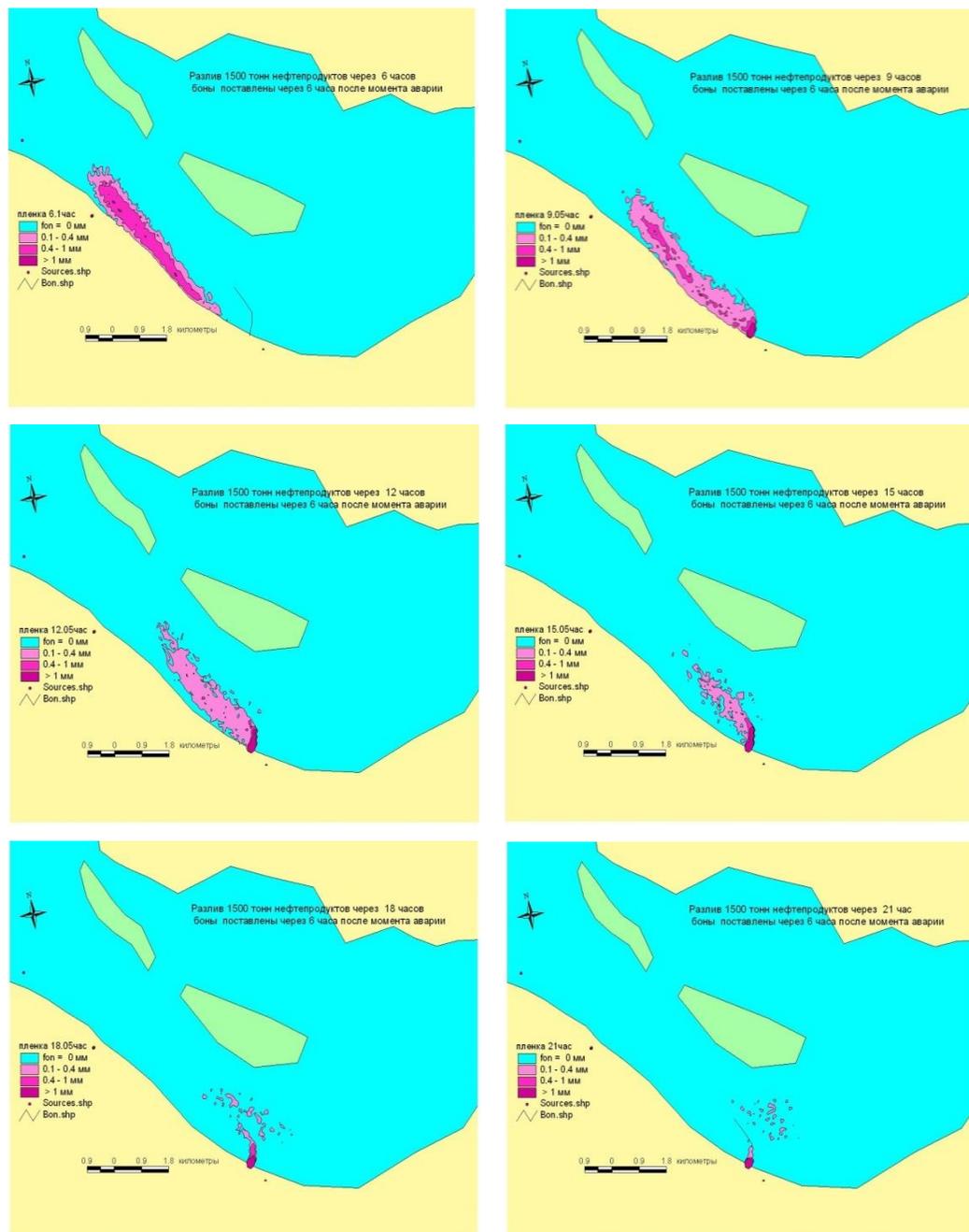


**Рис 3.2** Сценарий распространения пятна нефти при установке бонов через 3 часа с момента аварии

Однако упущенный объем, как видно на рис. 3.3, прошел вдали от берега и миновал водозабор (на правом берегу ниже по течению от бонов). Загрязнение береговой линии во втором варианте в два раза больше, чем в первом. Из приведенных иллюстративных результатов моделирования можно оценить время достижения берега пятном нефтепродуктов. В случае перегрузки нефтепродуктов из танкера следует перед началом перевалки установить боновые заграждения, которые в первое время после разлива будут сдерживать распространение пятна мазута.

Предварительное математическое моделирование распространения нефтепродуктов в водной среде (в частности при поверхностном растекании легкой фракции нефтепродуктов) позволяет до возникновения возможной аварийной ситуации оценить вероятные масштабы неблагоприятных экологических последствий и эффективность применения средств защиты. Очевидно, что без систематических натурных наблюдений и нестационарных модельных расчетов невозможно проследить за возникновением и развитием техногенных аварий и природных катаклизмов.

### ГЛАВА 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПОТОКЕ И ОЦЕНКА РАЗМЕРОВ ЗОНЫ ВЛИЯНИЯ КРУПНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЦЕНТРОВ



**Рис 3.3** Сценарий распространения пятна нефти при установке бонов через 6 часов с момента аварии

### ГЛАВА 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПОТОКЕ И ОЦЕНКА РАЗМЕРОВ ЗОНЫ ВЛИЯНИЯ КРУПНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЦЕНТРОВ

---

Данная модель, с учетом высказанных пожеланий, может быть использована в информационной системе мониторинга со специальной программной оболочкой. Такой программный комплекс позволит пользователю (например, дежурному диспетчеру) получить в течение 15–20 минут работы ЭВМ прогноз развития конкретного аварийного сброса ЗВ.

## ГЛАВА 4. НАКОПЛЕНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВОДОТОКОВ НИЖНЕЙ ВОЛГИ

### *4.1 Краткая характеристика донных отложений русловой части Нижней Волги и рукавов дельты*

На участке р. Волги от г. Волгограда до вершины дельты (с. Верхнее Лебяжье) донные отложения (ДО) представлены преимущественно песками, поскольку высокая проточность препятствует формированию здесь илистых отложений. Поверхностный слой русловых отложений состоит в основном (более 90%) из песка со средним диаметром 0,11–0,15 мм (Устьевая область..., 1998). Процессы осадконакопления и состав ДО в дельте Волги исследовались, начиная с 60-х гг. прошлого века (Белевич, 1961; Кленова, 1963; Краснова, 1951; Николаев, 1962). В этих работах отмечалось, что в рукавах и протоках дельты формирование русловых отложений происходит вследствие оседания части взвешенных речных наносов и главным образом вследствие транзита и аккумуляции влекомых наносов. В районе вершины дельты в механическом составе донных грунтов медианный диаметр равен 0,17 мм, что по классификации грунтов соответствует мелкозернистым пескам. Вниз по течению от вершины дельты в рукавах происходит постепенное уменьшение медианного диаметра влекомых наносов до 0,14 мм, т.е. до тонкозернистых песков, за счет увеличения процентного содержания фракций менее 0,05 мм до 17% (Устьевая область..., 1998). В современных русловых осадках дельтовых водотоков преобладают мелкие и тонкие (пылеватые) пески, где содержание фракции 0,1–0,05 мм составляет от 64 до 95% (Белевич, 1961). В более поздних работах отмечается, что средний гранулометрический состав ДО водотоков дельты характеризуется заметным (до 60–70%) преобладанием фракции 0,25–0,05 мм, что по классификации соответствует мелкому песку и крупному алевриту (Касимов и др., 1999; Катунин и др., 2010). Гранулометрический состав ДО может сильно изменяться в зависимости от гидродинамической активности водотока. Более тонкие фракции оседают на участках падения скорости водного потока: в местах выхода русел на чистину, их изгибов, в затонах и т.д. Такие участки представляют собой седиментационные ловушки, в которых происходит аккумуляция тонкодисперсных взвешенных наносов (Катунин и др., 2010).

Ниже устьев дельтовых проток начинается култучная зона, где наиболее интенсивно аккумулируются наносы и образуются первые аллювиальные дельтовые острова. Высокая степень зарастания этих участков способствует отложению илистого материала, который обычно

**ГЛАВА 4. НАКОПЛЕНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДОННЫХ  
ОТЛОЖЕНИЯХ ВОДОТОКОВ НИЖНЕЙ ВОЛГИ**

находится в рыхлом неуплотненном состоянии. Вдоль култучной зоны расположено обширное мелководье шириной до 60 км и глубиной 0,2–2,0 м у свала глубин. Дно межостровных пространств выстлано алевритом (местами заиленным), мелким песком с включениями обломков раковин моллюсков. В этой зоне до глубины 3 м осаждается до 85% выносимого Волгой осадочного материала. В настоящее время илы мощностью 1–20 см занимают верхний слой отложений почти по всей территории отмелого взморья и отсутствуют лишь в районе Волго-Каспийского канала и развитых стоковых течений (Катунин и др., 1999). Толщина слоя полужидкого ила в тростниковых крепях может достигать 0,95 м. Среднее содержание частиц размером менее 0,25 мм составляет 82%, при этом более 10% составляют частицы размером 0,01–0,05 мм.

В ходе экспедиций ИВП РАН на Нижней Волге в 1997–2008 гг. определяли гранулометрический состав ДО в 14 створах на участках реки от г. Волгограда до г. Астрахани и в отдельных рукавах дельты. Всего было проанализировано около 150 проб ДО. Результаты анализов представлены в табл. 4.1 и на рис. 4.1. Следует отметить, что русловые пробы, отобранные в прибрежной зоне (100–150 м от уреза воды), были объединены для правого и левого берегов. Данные по составу ДО в дельте были сгруппированы для трех основных систем: рук. Бахтемир, рук. Старая Волга, Кизань-Камызяк; рук. Болда-Бушма-Бузан.

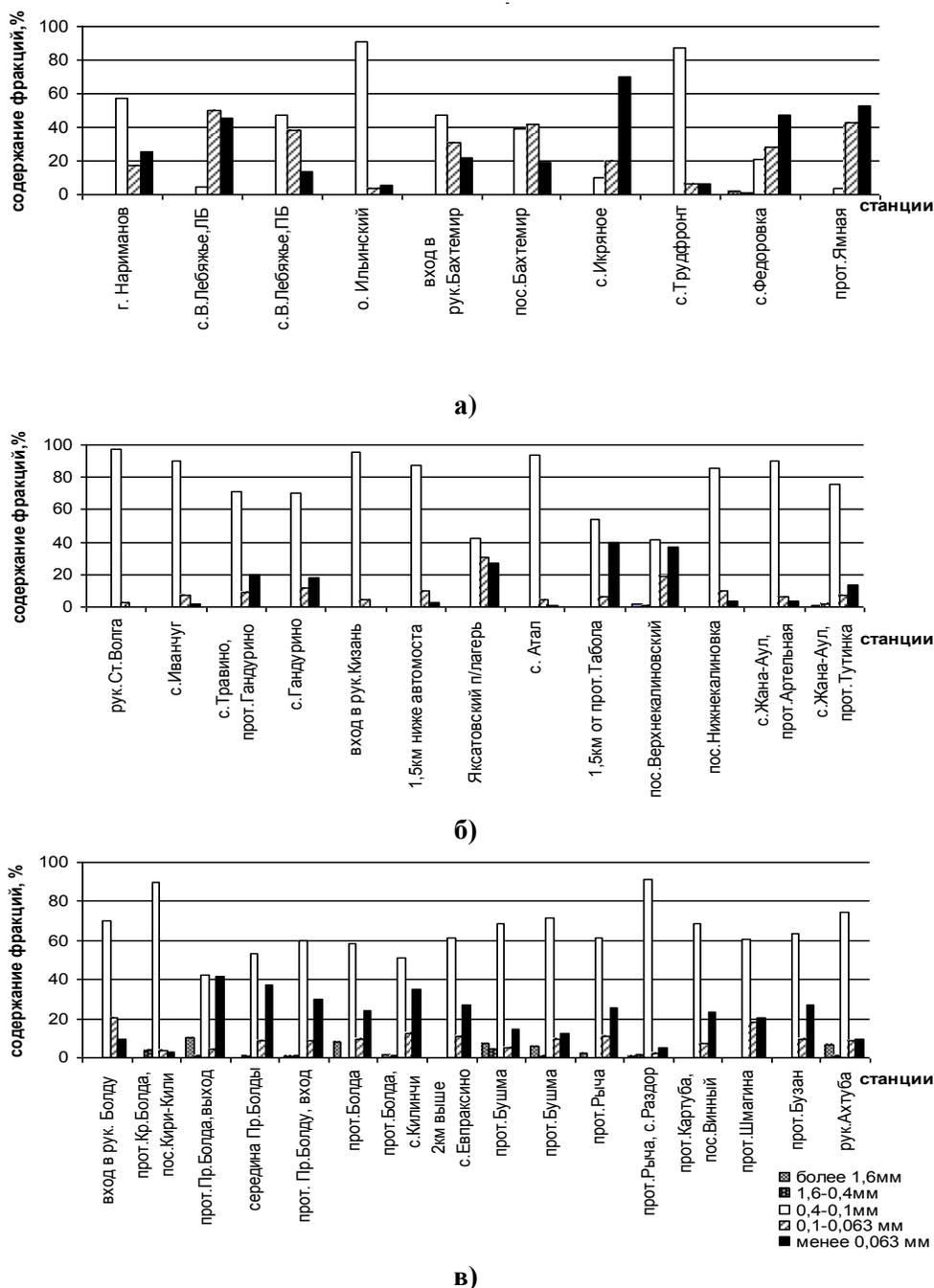
**Таблица 4.1**

**Гранулометрический состав донных отложений руслового участка р. Волги  
и водотоков дельты**

	Содержание фракций				
	>1,6 мм	1,6-0,4 мм	0,4-0,1 мм	0,1-0,063мм	<0,063 мм
Русло в целом	2,9	12,4	79,8	3,6	1,3
Правый берег русла	3,0	7,7	67,9	2,0	19,4
	0,1-7,9	0,1-33,6	6,9-98,7	0,2-4,7	0,02-85,7
Левый берег русла	0,4	10,0	85,0	3,6	1,0
	0,1-0,9	0,1-37,0	62,4-98,5	0,3-27,0	0,1-5,2
Дельта в целом	1,9	0,8	63,1	18,2	16,0
	0,1-11,3	0,1-4,5	7,3-97,4	1,5-56,7	0,6-45,1
рук. Бахтемир	0,3	0,3	42,7	24,8	31,9
	0-1,9	0,1-1,2	4,0-90,6	3,8-43,0	5,3-70,4
рук. Старая Волга, Кизань– Камызяк	0,2	0,3	76,6	10,0	12,9
	0-1,5	0,1-2,0	41,6-97,0	2,7-30,3	0,1-39,6
рук. Болда– Бушма–Бузан	2,6	0,8	65,4	9,5	21,7
	0,02-10,3	0,2-4,2	42,3-91,0	2,2-20,7	3,2-37,4

Примечание. В числителе показаны средние значения, в знаменателе – диапазон значений

## ГЛАВА 4. НАКОПЛЕНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВОДОТОКОВ НИЖНЕЙ ВОЛГИ



**Рис. 4.1 Гранулометрический состав донных отложений дельты Волги**

Анализ наших данных по гранулометрическому составу ДО дельты показывает, что в составе ДО, как правило, преобладают песчаные

фракции (0,4–0,1 и 0,1–0,063 мм). Только в отдельных створах содержание самых мелких частиц (менее 0,063 мм) превышает 40% или приближается к этой цифре. Это вершина дельты (с. В. Лебяжье), 3 створа в рук. Бахтемир, 2 створа в рук. Кизань-Камызяк и 3 створа в рук. Болда. Как будет показано ниже, это обстоятельство полностью объясняет наблюдаемое распределение ЗВ в ДО исследованных рукавов и проток.

#### ***4.2 Тяжелые металлы в донных отложениях русловой части Нижней Волги и водотоков дельты***

Одним из наиболее объективных и надежных показателей состояния загрязнения водоема и общего уровня антропогенной нагрузки на него является содержание ТМ в ДО, поскольку ДО отражают многолетние процессы накопления и трансформации веществ в водоеме (Брукс, 1982; Денисова и др., 1987; Нормы и критерии..., 1996; Бреховских и др., 2006а). Кроме того, концентрации ЗВ значительно точнее можно оценить в осадке, чем в водной массе из-за высокой гетерогенности и динамичности последней.

Поступая в ДО, металлы аккумулируются поровыми и внутренними (грунтовыми) водами, карбонатами, гидроксидами железа и марганца, сульфидами, силикатами, компонентами биоты. Металлы слабо подвержены биодеградации, обладают кумулятивным эффектом, длительное время сохраняют активность, что приводит к их долговременному влиянию на водную среду.

Сосредоточение в ДО высоких концентраций ТМ может представлять значительную опасность для экосистемы водоема, поскольку при определенных условиях ТМ могут перейти из ДО в воду. Такие условия могут сложиться: при понижении рН, что может быть связано с прогрессирующим загрязнением соединениями серы; при понижении обеспечения кислородом придонных слоев водных масс, в застойных зонах, а также вследствие эвтрофирования; при росте поступлений естественных и некоторых синтетических соединений.

По мере накопления донных грунтов происходит их частичное обезвоживание и разложение значительной доли органического вещества, что сопровождается миграцией некоторой части ТМ в поверхностных слой осадков, более обогащенной водой и органическим веществом (Горшков, Кондратова, 1980). Выход металлов может осуществляться в новых, более токсичных формах, представляя угрозу для жизнедеятельности гидробионтов и ухудшая качество воды (Коломийцев и др., 2001; Родюшкин, 1995).

Около десяти микроэлементов входят в список особо опасных для биоты токсикантов. Их опасность связывают, прежде всего, с

возникновением в водоеме зон токсического риска. Высокие концентрации ряда токсичных элементов в ДО представляют непосредственную опасность для бентоса и рыб, обитающих в придонном слое. По токсикологическим оценкам «стресс-индексов» ТМ занимают второе место после пестицидов. Особенно токсичны соли ТМ, которые по убыванию токсичности можно расположить в ряд:



Одной из важных характеристик состояния металлов в природных водах является молекулярная масса их комплексных соединений. Экологическая значимость молекулярной массы комплексных соединений ТМ состоит в различной их биодоступности и биоусвояемости, а следовательно и токсичности в водной среде. Известно, что комплексные соединения ТМ с относительно невысокой молекулярной массой сравнительно легко проникают через клеточные мембраны и могут, в зависимости от конкретного металла и лиганда, либо благотворно влиять на жизнедеятельность водных организмов, либо вызывать структурные и функциональные нарушения (Моисеенко, 1997; Родюшкин, 1995).

Распределение и миграция металлов в водных системах контролируются в основном характером взаимодействия ДО, водной массы и биоты. Интенсивность поступления металлов из ДО зависит от их физической структуры и химической природы, определяющих силу связи с ними химических элементов. Физико-химические условия водной массы определяют формы миграции металлов: взвешенную, коллоидную, растворенную, ионную и в виде комплексных соединений (Мур, Рамамурти, 1987). В зависимости от способа и путей переноса, особенностей физико-химических и биологических характеристик среды металлы могут находиться в разных формах и по-разному влиять на водные организмы. Именно от формы нахождения ТМ зависит его биодоступность и токсичность, регулирующие процессы биоаккумуляции (Моисеенко и др., 1997).

Выход ТМ из отложений возможен двумя путями: абиотическим и биотическим. Первый включает в себя процессы десорбции, растворения, ионного обмена, комплексообразования, коагуляции, диффузии металлов из поровых вод и некоторые другие. Биотический путь – это комплекс процессов, сопровождающих деятельность гидробионтов, приводящих к аккумуляции металлов в организмах, переходу из одних форм металлов в другие и переносу их из ДО в воду (Линник, Набиванец, 1986). В зависимости от условий, процессы ремобилизации могут протекать с различной интенсивностью. Факторами ремобилизации ТМ являются: изменения кислотно-основных

свойств, окислительно-восстановительных условий, температуры, мутности, концентрации органического вещества, сульфидов и др.; продукционно-диструкционные и бактериальные процессы. Из поровых вод выход ТМ осуществляется также за счет уплотнения осадка, эрозии, взмучивания и биоперемешивания (Романова, 1988; Brekhovskikh et al., 1991).

Проблема загрязнения Нижней Волги и дельты реки по-прежнему актуальна, несмотря на некоторую стабилизацию и даже снижение уровня антропогенной нагрузки в этом регионе за последние 20 лет. В частности, воды Нижней Волги остаются значительно загрязненными углеводородами и некоторыми ТМ, такими как Cu, Hg, Zn (Характеристика загрязнения..., 2006; Островская и др., 2015; Проблемы качества вод..., 2013).

Исследования содержания загрязняющих веществ в ДО Нижней Волги были начаты ИВП РАН в 1997 г. (совместно с Каспийском научно-исследовательским институтом рыбного хозяйства, г. Астрахань). Цель исследований состояла в оценке уровня загрязнения ДО в районах нерестилищ осетровых рыб. Пробы ДО отбирались на участке от г. Волгоград до г. Астрахани в 14 створах, при этом на начальном этапе в каждом створе отбирали 3–5 проб (см. рис. 2.2).

Эта схема сохранилась и в последующие годы, но отбор проб осуществлялся только у левого и правого берегов (в 100–150 м от уреза воды). Пробы ДО отбирали специальным дночерпателем, предназначенным для работы в потоках с большими скоростями течений и захватывающим слой грунта толщиной 6 см. Гранулометрический состав грунта определяли ситовым методом с выделением 5 фракций.

Концентрации ТМ в ДО определяли рентгенофлюоресцентным спектрометрическим методом на приборе RIX-2000 (Rigaku, Япония) с помощью калибровочных графиков, построенных по стандартным образцам различных грунтов и компьютерной программы. Использовались следующие стандартные образцы: CRM 143R (Reference sewage sludge sample, certification of Commission of the European Communities (Brussels)); GBW 0 07309 (GSD-9) (Certification of PEPPERBUSH Standard Reference Material (Japan)); NIES-N2 (Reference Pond Sediment, Certification of PEPPERBUSH Standard Reference Material (Japan)); PAGS-1 (Reference Soil Sample, Canada Center for Mineral and Energy Technology).

Точность метода, оцениваемая по 10 измерениям стандартного образца с известными концентрациями металлов, составляет 5–15% для разных металлов. Нижняя граница обнаружения Pb – 1,0–10,0; Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Ni – 0,1–1,0 мкг/г. Погрешность концентрации элемента, оцениваемая по 10 измерениям стандартного образца, составляет 1–2%. Чувствительность метода вполне пригодна для определения валового

содержания микроэлементов в ДО, поскольку изучаемые концентрации ТМ в несколько раз превышают пороговые значения (лишь концентрации Pb часто сравнимы с верхней границей их обнаружения). Определялись валовые концентрации наиболее токсичных элементов (Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Mo).

Для оценки уровня загрязнения ДО ТМ обычно используются обобщенные показатели (как относительные, так и в виде различных индексов и коэффициентов), в частности индекс геоаккумуляции (Forstner et al., 1992), показатель загрязнения (ПЗ) ДО относительно фоновых концентраций ТМ ( $ПЗ = \sum (C_i / C_{ф})$ ), фактор металлоемкости (Кораблева, 1991), индекс относительного потенциала загрязнения (Forstner et al., 1992); коэффициенты накопления (Бреховских и др., 2001), индексы экологического риска (Моисеенко, 1997).

Использование тех или иных подходов к оценке уровня загрязнения ДО ТМ связано с поставленными задачами и характером антропогенного воздействия на водные объекты. Поэтому важно найти количественное соответствие между обобщенными показателями загрязнения ДО ТМ и параметрами, характеризующими особенности состава ДО (размеры частиц ДО, содержание ОВ в ДО, концентрации Fe и Mn, имеющие важное значение в редокс-циклах элементов и др.).

В нашем случае для оценки уровня загрязнения ДО мы использовали фоновые значения для Астраханской области (Богданов, 2005), величины ПДК для ДО (Нормы и критерии..., 1996) и европейские стандарты (Forstner et al, 1992). Кроме того, оценивались коэффициенты корреляции концентраций ТМ в ДО с размерами частиц. Результаты анализов содержания ТМ в ДО представлены в табл. 4.2 и на рис. 4.2 и 4.3 (Бреховских и др., 1999б).

Как следует из таблицы, в некоторых случаях наблюдается неравномерное распределение концентраций отдельных элементов по сечению реки. Особенно это относится к Cr, но и для других металлов заметна разница между содержанием в правобережной и левобережной зонах. В указанных створах (рис. 4.2)

ДО представлены, главным образом, песками с отдельными выходами глин, и именно в этих точках нарушается равномерность распределения ТМ по поперечному сечению: 300 м от правого берега (рис. 4.2, а), 50 м от правого берега (рис. 4.2, б), 80 и 300 м от правого берега (рис. 4.2, в).

Однако это справедливо только для Cu, Zn и Ni. Для Cr, очевидно, такая связь с составом ДО отсутствует, и пока трудно объяснить резкие колебания его содержания по сечению реки.

Таблица 4.2

## Содержание микроэлементов в ДО (мкг/г сухого веса) на участке Волги от Волгограда до взморья (1997 г.)

№ станц.	Место отбора пробы	Mn	Fe	Cr	Co	Cu	Zn	Ni	Mo	Cd	Sn	Pb
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Ст. 2	<i>г. Волгоград, порт Татьянка (2580 км)</i> 250 м от левого берега	1055	19800,0	226,6	3,1	13,9	21,3	21,3	4,8			
Ст. 3	<i>пос. Светлый Яр (2597 км)</i> середина реки		12341,0	30,5	1,8	10,0	8,6	20,9	4,6		12,8	4,8
	300 м от левого берега		12404,0	80,0	1,8	9,6	10,1	17,8	4,6		1,1	4,8
	250 м от левого берега		13085,0	92,9	1,8	10,3	11,5	20,0	4,6		17,9	6,7
Ст. 4	<i>с. Ушаковка (2617 км)</i> 200 м от левого берега	1927	15409,0	329,0	2,2	10,9	15,6	23,9	5,8		13,4	7,9
	150 м от левого берега	664	14003,0	175,2	2,0	9,7	12,6	21,9	4,4	1,48	9,7	8,0
Ст. 5	<i>с. Каменный Яр (2606 км)</i> Саралевская протока (120 м от о-ва)		12736,0	46,4	1,9	8,9	9,7	19,5	4,4		29,8	4,6
	Саралевская протока (120 м от левого б.)	721	17451,0	199,2	2,6	10,1	21,7	29,4	5,1		13,9	10,5
	протока Дубовка (70 м от правого берега)		12920,0	24,6	1,7	11,1	10,7	22,1	4,4		14,0	7,0
	середина протоки Дубовка		10522,0	1,1	1,5	7,3	7,7	17,7	4,4	0,02	14,8	5,2
	протока Дубовка (100 м от о-ва)		13805,0	76,9	2,0	8,5	10,9	21,9	4,6		13,4	6,9
Ст. 6	<i>о. Воловий (2705 км)</i> 100 м от правого берега	666,0	14302,0	202,8	2,1	9,8	14,6	23,2	5,1		12,9	4,8
	200 м от правого берега		14016,0	129,8	2,3	9,4	10,4	22,2	4,4	0,18	10,8	8,4
	середина реки		13065,0	154,5	2,0	8,9	9,7	18,6	4,4	1,01	11,9	6,3
	120 м от левого берега		13108,0	110,8	1,7	9,1	11,2	20,4	4,3	0,87	12,5	4,9

Продолжение табл. 4.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Ст. 7	<i>с. Соленое Займище (2763 км)</i>											
	10 м от правого берега	243,0	17297,0	110,5	2,7	13,0	17,1	28,3	5,3		15,2	8,3
	150 м от правого берега	667,0	14731,0	191,6	2,4	10,2	14,2	24,0	4,7	0,41	18,1	9,2
	~ 300 м от правого берега	1150,0	50377,0	156,2	8,2	39,9	10,4	75,4	4,9	2,67	16,0	17,2
	~ 300 м от левого берега		12764,0	52,9	1,7	9,6	9,1	20,2	4,3		14,6	5,2
	80 м от левого берега	49,0	14826,0	182,3	2,3	11,3	13,3	23,9	5,6		17,6	7,3
Ст. 8	<i>пос. Цаган-Аман (2830 км)</i>											
	50 м от правого берега	1997,0	42198,0	235,5	6,8	29,9	71,0	60,1	8,5	2,23	9,6	16,1
	150 м от правого берега		13703,0	52,5	2,0	8,8	10,1	18,5	4,6		7,4	6,6
	середина реки	68,0	13552,0	111,5	2,2	9,2	11,2	21,8	4,9		11,3	9,6
	100 м от левого берега		13106,0	64,4	1,8	9,5	10,2	20,7	4,2		5,6	9,0
Ст. 9	<i>с. Енотаевка (2884 км)</i>											
	30 м от левого берега	1444,0	30253,0	194,5	5,1	21,9	46,8	47,5	5,7	0,96	13,2	14,6
	200 м от правого берега	331,0	23959,0	118,1	3,7	16,7	33,1	35,8	5,2		15,6	
	80 м от правого берега	39,0	13697,0	117,8	2,2	10,7	13,5	22,1	4,7		16,9	8,5
Ст. 10	<i>с. Сероглазка (2935 км)</i>											
	правый берег	850,0	56770,0	108,4	9,2	47,0	115,2	65,9	3,8	3,44	13,2	21,8
	300 м от правого берега	210,0	49814,0	88,4	9,0	48,2	89,7	61,5	3,1	2,85	7,1	12,7
	фарватер		13059,0	105,9	2,1	8,1	10,5	22,7	4,5		13,4	8,6
	200 м от левого берега		14499,0	103,8	2,2	10,3	13,7	24,5	4,6		16,4	6,8
	70 м от левого берега	876,0	19553,0	201,6	3,2	13,4	24,1	32,1	4,8		13,7	12,1
Ст. 11	<i>с. В.Лебяжье (2986 км по лоции)</i>											
	30 м от левого берега	1230,0	50086,0	129,6	8,2	40,0	101,5	77,0	4,7	2,82	15,9	18,4
Ст. 12	<i>исток рук. Бузан, тоня Пастухова</i>	1307	52563,0	131,2	8,6	40,4	107,6	77,9	4,4	4,31	11,6	18,6

Продолжение таблицы 4.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Ст. 13	<i>Астрахань, о. Дурновский</i> левый берег правый берег	580 1157	25607,0 15568,0	170,3 242,8	2,9 2,6	17,3 10,4	41,6 18,5	44,1 24,3	5,6 6,0	0,37	13,3 11,7	12,8 8,7
Ст. 14	<i>р. Волга, о. Ильинский, кромка фарватера</i>	121	13591,0	115,6	2,1	12,7	17,0	21,1	4,8		12,9	9,8
Ст. 16	<i>исток рук. Кизань</i>	2080	46667,0	259,1	7,5	37,3	94,9	71,1	5,0	3,27	13,4	19,8
Ст. 17	<i>рук. Камызяк, п. Верхнекалиновский,</i>	596	28495,0	161,5	5,2	24,0	49,1	45,6	6,2	0,77	10,4	12,8
Ст. 18	<i>стык Кулагинского и Рытого банков</i>	747	31464,0	130,9	5,3	25,7	54,8	48,5	5,5	1,71	14,2	14,4
Ст. 19	<i>Рытый банк, 1 км ниже дач</i>	481	28929,0	131,9	5,0	22,1	48,8	46,8	5,5	1,28	12,8	12,8
Ст. 20	<i>Кировский канал, вход в Каменную Яму</i>	604	29737,0	128,2	5,2	24,7	54,6	47,6	5,2	1,67	12,7	14,5
Ст. 21	<i>Каменная Яма (култук, заросли)</i>	1127	43388,0	135,0	7,0	33,3	84,6	67,4	5,4	3,99	14,7	17,7
Ст. 22	<i>рук. Бахтемир (89 км)</i> левый берег правый берег протока	1739 576 328 490	22976,0 35096,0 33119,0 25971,0	275,1 128,8 106,8 117,3	3,9 5,9 5,4 4,4	17,1 29,1 28,3 21,2	34,2 66,0 61,4 43,3	34,1 57,6 54,4 40,3	8,1 4,9 5,0 5,4	1,02 1,22 1,76	11,5 13,3 9,6 13,3	11,9 13,7 14,5 13,2
Мировой фон <sup>1</sup>		<b>760</b>		<b>130,0</b>	<b>22,0</b>	<b>57,0</b>	<b>80,0</b>	<b>95,0</b>		<b>0,50</b>		<b>20,0</b>
Фон для ДО Астраханской обл. <sup>2</sup>		<b>630</b>			<b>3,4</b>	<b>30,0</b>	<b>40,0</b>	<b>17,0</b>				<b>18,0</b>
ПДК для донных отложений <sup>3</sup>				<b>100,0</b>		<b>35,0</b>	<b>140,0</b>	<b>35,0</b>				<b>85,0</b>
Европейский стандарт <sup>4</sup>		<b>750</b>		<b>125,0</b>	<b>20,0</b>	<b>70,0</b>	<b>750,0</b>	<b>35,0</b>				<b>125,0</b>

Примечание. 1 – (Брукс, 1982); 2 – (Богданов, 2005); 2 – (Нормы и критерии..., 1996); 3 – (Forstner et al, 1992)

ГЛАВА 4. НАКОПЛЕНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВОДОТОКОВ НИЖНЕЙ ВОЛГИ

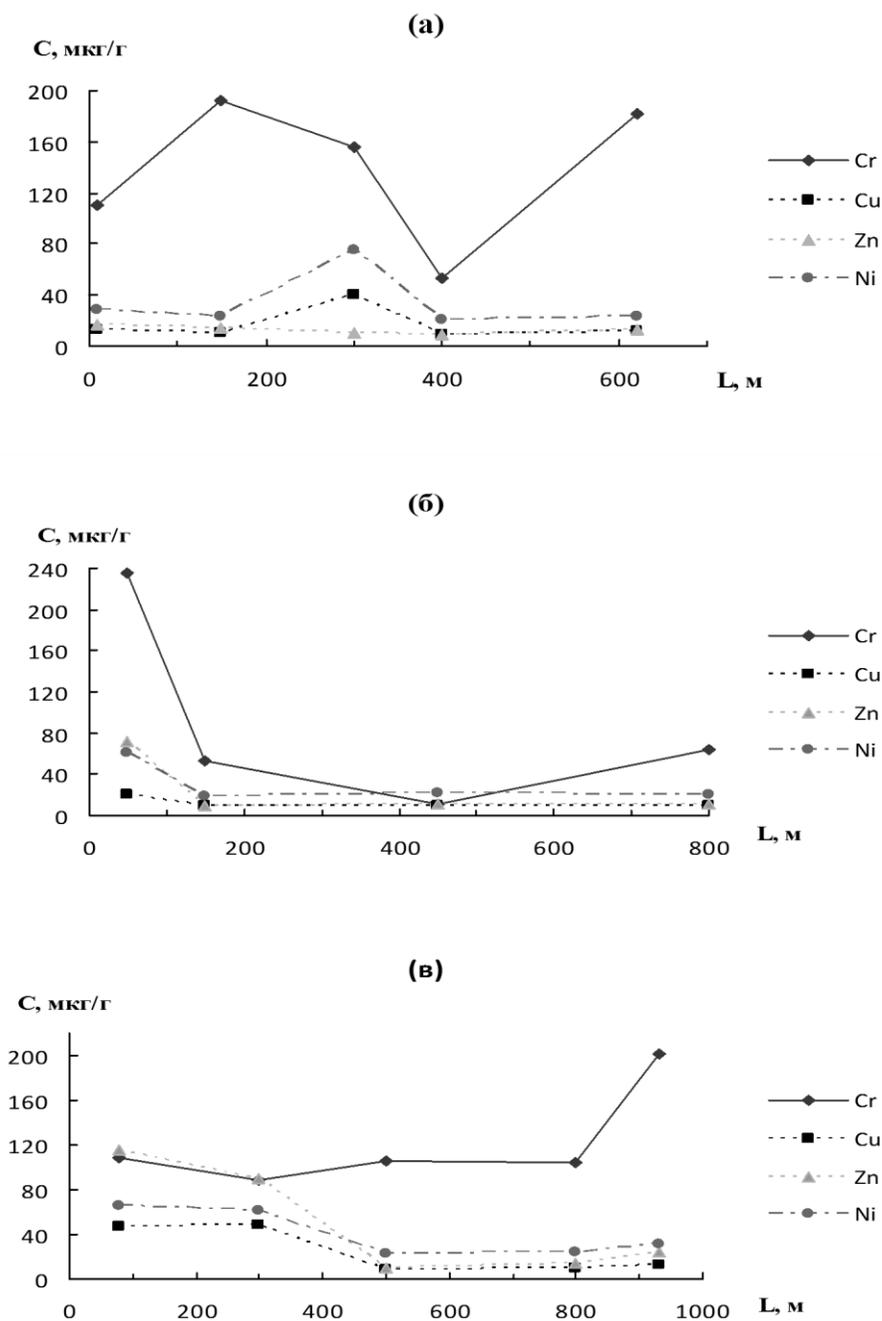
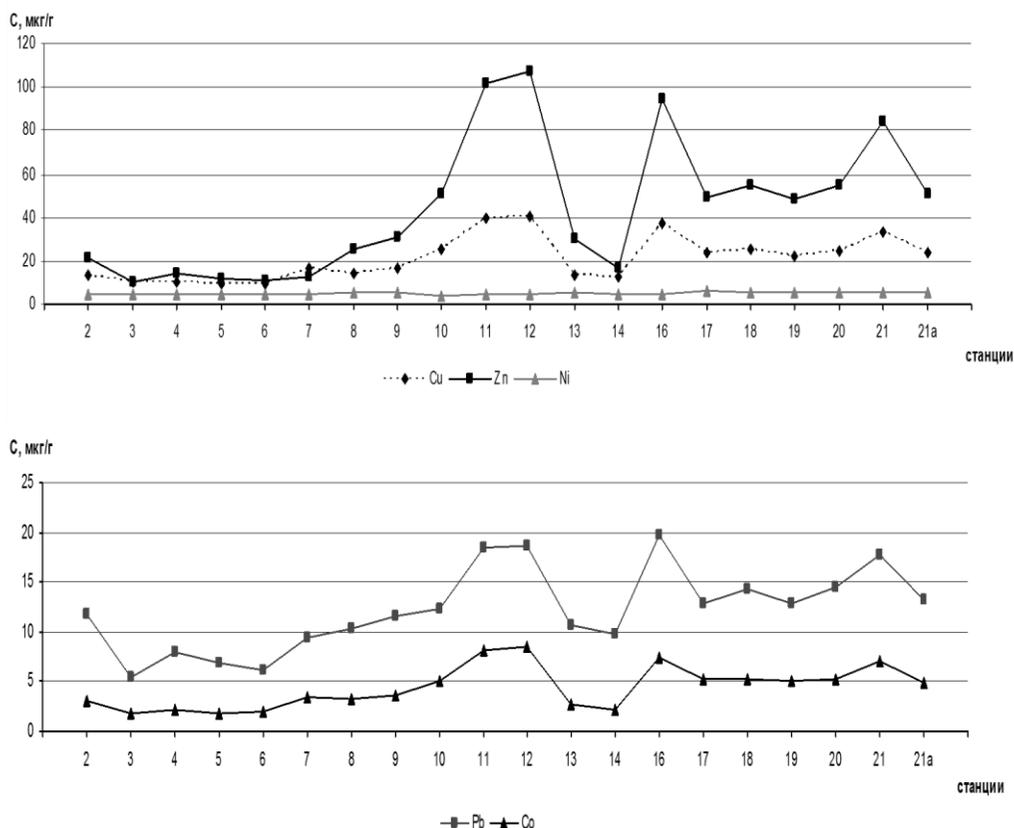


Рис. 4.2 Распределение концентраций микроэлементов в ДО по сечению реки в створах Соленое Займище (а), Цаган-Аман (б) и Сероглазка (в). Расстояние по ширине реки отсчитывается от правого берега

## ГЛАВА 4. НАКОПЛЕНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВОДОТОКОВ НИЖНЕЙ ВОЛГИ

Если теперь усреднить значения концентраций по всем створам и построить график распределения ТМ по длине реки (рис. 4.3), то окажется, что на участке от района г. Волгограда (ст. 2) до вершины дельты (ст.11, с. В.Лебяжье) их содержание плавно возрастает, затем снижается к г. Астрахани (ст. 14), а затем вновь увеличивается в рукавах дельты.

Наличие максимумов (ст. 12 и 16) объясняется тем, что эти точки отбора проб находились в истоках рукавов Бузан и Кизань, где грунты состоят в основном из илистого песка и суглинков. Собственно говоря, это же относится и к створу в вершине дельты, где имеются выходы глин. Именно эти участки реки можно рассматривать как зоны накопления ТМ.

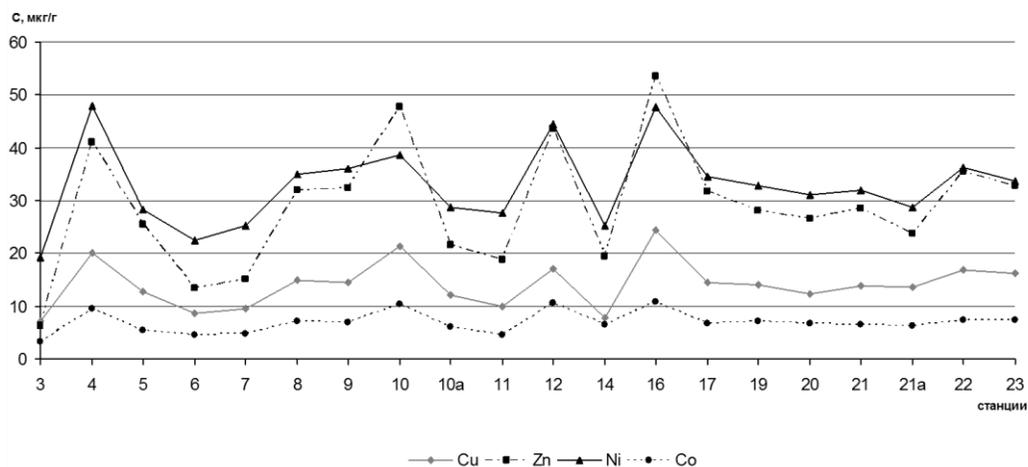


**Рис. 4.3 Распределение концентраций микроэлементов по длине реки, 1997 г.**  
Створы: 2 - г. Волгоград, порт Татьяна; 3 - п. Светлый Яр; 4 - с. Ушаковка; 5 - с. Каменный Яр; 6 - о. Воловий; 7 - с. Соленое Займище; 8 - п. Цаган-Аман; 9 - с. Енотаевка; 10 - с. Сероглазка; 11 - с. В.Лебяжье; 12 - исток рук. Бузан; 13 - о. Дурновский; 14 - о. Ильинский, ниже г. Астрахани; 16 - исток рук. Кизань; 17 - рук. Кизань-Камызяк, пос.Верхнекалиновский; 18 - стык Кулагинского и Рытого банков; 19 - Рытый банк; 20 - Кировский канал; 21 - Каменная Яма (култук); 21a - рук. Бахтемир

## ГЛАВА 4. НАКОПЛЕНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВОДОТОКОВ НИЖНЕЙ ВОЛГИ

Из рис. 4.3 также следует, что в обследованных рукавах дельты содержание ТМ в ДО в среднем явно выше, чем на первой половине участка Волгоград – Астрахань (до ст. 8, пос. Цаган-Аман). Это находится в полном соответствии с представлением о том, что уменьшение скоростей течений в рукавах дельты по сравнению с руслом и увеличение доли мелких фракций в ДО способствуют накоплению в них ЗВ (Устьева область..., 1998; Катунин и др., 2010).

В 1998 г. съемка была повторена практически в тех же створах и по той же схеме. Результаты анализов, показывающие распределение по длине реки усредненных по сечениям концентрации некоторых элементов (Cu, Zn, Ni и Co), представлены на рис. 4.4. И хотя уровень загрязнения изменился в сторону уменьшения, характер кривых, в принципе, сохранился: те же два максимума на ст. 12 и 16 и тот же выровненный ход в рукавах дельты. Появление пиков концентраций ТМ на ст. 4 и 10 и исчезновение таковых на ст. 11 (вершина дельты) обусловлены смещением точек отбора проб на этих станциях (примерно на 1,0 км) и изменением состава грунтов: на ст. 4 и 10 преобладал илистый песок, а на ст. 11 – промытый мелкий песок.



**Рис. 4.4** Распределение концентраций микроэлементов по длине реки, 1998 г. Створы: 3 - пос. Светлый Яр; 4 - с. Ушаковка; 5 - с. Каменный Яр; 6 - о. Воловий; 7 - с. Соленое Займище; 8 - пос. Цаган-Аман; 9 - с. Еногаевка; 10 - с. Сероглазка; 10а - с. Гусиное; 11 - с. В.Лебяжье; 12 - исток рук. Бузан; 14 - о. Ильинский, ниже г. Астрахани; 16 - исток рук. Кизань; 17 - рук. Кизань-Камызяк, пос.Верхнекалиновский; 19 - Рытый банк; 20 - Кировский канал; 21 - Каменная Яма (култук); 21а - рук. Бахтемир; 22 - Волго-Каспийский канал, 4-я Огневка; 23 - Волго-Каспийский канал, 9-я Огневка

На основании массива данных, полученных в 1997–1998 гг., можно представить достаточно достоверную оценку состояния ДО Нижней Волги. Если для оценки степени загрязнения ДО тяжелыми металлами

**ГЛАВА 4. НАКОПЛЕНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДОННЫХ  
ОТЛОЖЕНИЯХ ВОДОТОКОВ НИЖНЕЙ ВОЛГИ**

использовать показатели загрязнения в виде отношений  $C_{\max}/C_{\phi}$  и  $C_{\text{ср}}/C_{\phi}$ , получим следующую картину (табл. 4.3). Здесь за величину  $C_{\phi}$  приняты фоновые значения ТМ в ДО для Астраханской области (Богданов, 2005). Из таблицы видно, что наибольшие превышения наблюдаются для Mn, Cr, Ni и Co, тогда как для Pb, Zn и Cu цифры выглядят значительно скромнее. Этот факт имеет очень важное значение, т.к. Zn и Cu являются приоритетными ЗВ для Нижней Волги (как, впрочем, и для всей Волги).

**Таблица 4.3**  
**Показатели загрязнения ДО Нижней Волги в 1997 и 1998 гг. (числитель и знаменатель, соответственно)**

Показатель	Mn	Cr	Ni	Pb	Zn	Cu	Co
$C_{\max}/C_{\phi}$	3,3 / 2,0	2,8 / 1,5	4,6 / 2,8	1,0 / 0,5	2,5 / 1,2	1,0 / 0,7	2,4 / 3,0
$C_{\text{ср}}/C_{\phi}$	1,3 / 0,5	1,3 / 0,8	1,9 / 1,3	0,5 / 0,3	0,7 / 0,6	0,5 / 0,8	1,0 / 1, 7

Примечание. Здесь использованы все данные для русловой части и рукавов дельты р. Волги

Полученный вывод подтверждается также с помощью оценки количества проб, в которых были превышены все имеющиеся нормативные показатели (табл. 4.4).

**Таблица 4.4**  
**Количество проб с превышением нормативных показателей в % от общего числа проб в 1997 и 1998 гг. (числитель и знаменатель, соответственно)**

Норматив	Mn	Cr	Ni	Pb	Zn	Cu	Co
Мировой фон	40 / 6	43 / 0	0 / 0	2 / 0	10 / 0	0 / 0	0 / 0
Фон для Астраханской обл.	56 / 8	- / -	100 / 92	9 / 0	34 / 21	13 / 2	38 / 74
ПДК	- / -	76 / 19	38 / 34	0 / 0	0 / 0	12 / 0	- / -
Европейский стандарт	41 / 5	53 / 3	38 / 34	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0

Как видно из этой таблицы, наиболее благоприятная статистика наблюдается у Pb, Zn и Cu, тогда как у Mn, Cr и Ni (особенно у последнего) количество проб с превышением нормативов достаточно велико. Таким образом, эти элементы (к ним следует добавить и Fe) накапливаются в ДО Нижней Волги в наибольшей степени. Наконец, если оценку степени загрязнения сделать, используя коэффициент накопления  $K = C_{\text{до}}/C_{\text{в}}$  (где  $C_{\text{до}}$  и  $C_{\text{в}}$  – концентрации ТМ в ДО и воде), получится подобная картина: наиболее высокие значения  $K$  отмечены для Mn (47130 в 1997 г. и 16470 в 1998 г.), а для Zn, Cu и Pb они были невелики (Бреховских и др., 2002). Накопление Mn в ДО Нижней Волги, очевидно, связано с геохимическими особенностями этого района. Ряд убывания

ГЛАВА 4. НАКОПЛЕНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДОННЫХ  
ОТЛОЖЕНИЯХ ВОДОТОКОВ НИЖНЕЙ ВОЛГИ

концентраций микроэлементов в ДО Нижней Волги выглядит следующим образом:



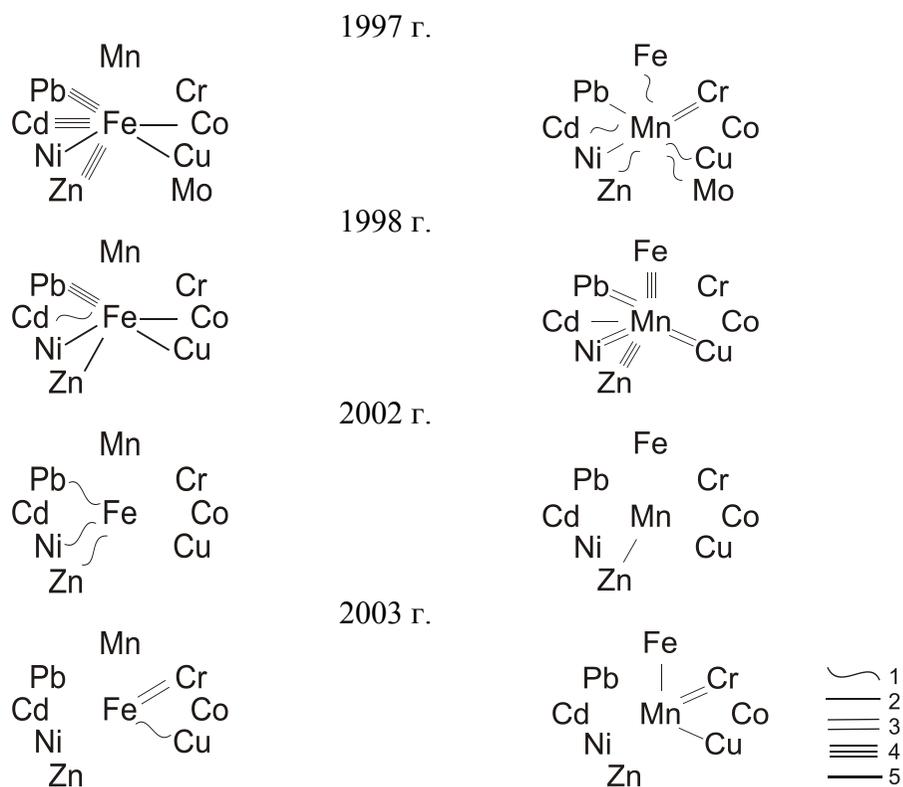
Анализ коэффициентов корреляции концентраций ТМ в ДО с размерами частиц и содержанием  $C_{\text{орг}}$  показал значимую связь концентраций Zn, Cu, Ni и Pb с размерами частиц менее 0,1 мм (табл. 4.5).

**Таблица 4.5**

**Коэффициенты корреляции концентраций ТМ в ДО Нижней Волги с размерами частиц и содержанием  $C_{\text{орг}}$ .**

Размер частиц (мм) и $C_{\text{орг}}$	Fe	Mn	Cr	Ni	Pb	Zn	Cu	Cd
0,01	0,40	0,25	0,03	0,46	0,44	0,47	0,46	-0,32
0,05 – 0,01	0,43	0,27	0,17	0,58	0,59	0,61	0,54	-0,33
0,1 – 0,05	0,34	0,10	0,24	0,47	0,49	0,42	0,34	-0,26
0,2 – 0,1	-0,41	-0,49	-0,11	-0,45	-0,37	-0,47	-0,51	0,01
0,5 – 0,2	-0,37	-0,21	-0,18	-0,38	-0,50	-0,42	-0,33	0,47
$C_{\text{орг}}$	0,25	0,29	0	0,29	0,29	0,40	0,34	-0,16

Менее значимую роль в накоплении ТМ в ДО Нижней Волги играет органическое вещество (ОВ), что видно из таблицы 4.5. Это обусловлено низким содержанием ОВ в ДО из-за ускоренного его оборота в системе вода – дно. Роль редокс-цикла Fe и Mn в трансформации микроэлементов в ДО Нижней Волги достаточно велика (Бреховских и др., 2005а). Так в 1997 г. отмечались тесные связи концентраций микроэлементов с Mn и более слабые с Fe (рис. 4.5). В 1998 г. эти концентрации были более тесно связаны с Fe. В 2002–2003 гг. не наблюдалось между концентрациями элементов существенной связи, что, возможно, объясняется расположением станций преимущественно в низовье дельты. Тем не менее, в любом случае можно говорить о значительной роли редокс-циклов Fe и Mn в процессах накопления микроэлементов в ДО дельты. Анализ пространственно-временной изменчивости содержания ТМ в ДО Нижней Волги в 1997–1998 гг. показывает существенную неоднородность их распределения по территории. Даже в одном створе содержание ТМ в ДО может отличаться на порядок (Бреховских и др., 1999). Например, в створе у с. Сероглазка в сентябре 1998 г. на расположенной в 70 м от левого берега реки станции содержание Zn равнялось 69,4 мкг/г; в 200 м от левого берега его содержание уменьшалось до 7,2 мкг/г и опять возрастало до 66,1 мкг/г на станции, расположенной в 80 м от правого берега. В 1997 г. на этой же станции содержание ТМ было более однородным (рис. 4.2в).



**Рис. 4.5** Связи микроэлементов с Fe и Mn, определяющие их участие в редокс-циклах Fe и Mn на Нижней Волге: **г = 1) 0,51÷0,6; 2) 0,61÷0,7; 3) 0,71÷0,8; 4) 0,81÷0,9; 5) 0,91÷1,0**

Наконец, отметим еще одно важное обстоятельство, имеющее большое значение при осуществлении мониторинга ДО на Нижней Волге. Как было показано в табл. 4.1, содержание мелких фракций (менее 0,1 мм) в ДО в зоне правого берега русловой части в среднем составляло 21,4%, а в зоне левого берега – только 4,6%. Этим можно объяснить тот факт, что усредненное по участку реки содержание некоторых металлов (Zn, Cu, Ni, Cr) у правого берега в 1,5–2 раза превышало их содержание у левого берега. Если же рассматривать ситуацию в отдельных створах, эта закономерность может сохраняться, но может и нарушаться (см. табл. 4.6, где приведены данные и за 1999 г.). В последующие годы (вплоть до 2010 г.) экспедиции ИВП РАН (совместно с КаспНИРХОм) исследовали разные участки Нижней Волги, а также отмелую зону устьевого взморья. Естественно, что имела место пространственно-временная изменчивость концентраций ТМ в ДО, но в то же время основные выявленные закономерности сохранялись (табл. 4.7).

Таблица 4.6

## Содержание ТМ в донных отложениях руслового участка р. Волги (мкг/г)

Створ		с. Сероглазка		с. Енотаевка		пос. Цаган-Аман		с. Соленое Займище		о. Воловий	
		Правый берег	Левый берег	Правый берег	Левый берег	Правый берег	Левый берег	Правый берег	Левый берег	Правый берег	Левый берег
Cu	1997	47	13,4	10,7	21,9	29,9	9,5	13	11,3	9,8	9,1
	1998	29	27,6	22,7	11,7	24,3	7,7	14,1	7,2	5,3	21,1
	1999	47,6	11,9	13,7	21,9	19,4	9,5	21	10,5	9,6	9
	среднее	41,2	17,6	15,7	18,5	24,5	8,9	16	9,7	8,2	13,1
Zn	1997	115,2	24,1	13,5	46,8	71	10,2	17,1	13,3	14,6	11,2
	1998	66,1	69,4	56,7	23,1	64	9,5	27,6	8,7	7,3	48
	1999	102,5	18,9	23,3	46,8	40,6	10,2	13,9	11,2	12,5	10,5
	среднее	94,6	37,5	31,2	38,9	58,5	10	19,5	11,1	11,5	23,2
Ni	1997	65,9	32,1	22,1	47,5	60,1	20,7	28,3	23,9	23,2	20,4
	1998	44,2	48,1	49,6	33,7	47,4	22,4	32,5	20,2	21,2	44,1
	1999	63,7	28,3	29	47,5	39,3	20,7	42,6	22,1	22,7	19,5
	среднее	57,9	36,2	33,6	42,9	48,9	21,3	34,5	22,1	22,4	28
Co	1997	9,2	3,2	2,2	5,1	6,8	1,8	2,7	2,3	2,1	1,7
	1998	14,1	13,2	10,4	6,4	11,6	4,2	7,9	3,2	3,5	10
	1999	9,1	2,7	3	5,1	4,4	1,8	4,4	2	2,2	1,8
	среднее	10,8	6,4	5,2	5,5	7,6	2,6	5	2,5	2,6	4,5
Pb	1997	21,8	12,1	8,5	14,6	16,1	9	8,3	7,3	6,6	4,8
	1998	9,5	13,2	11	2,5	10,8	-	3,6	-	0,6	6,7
	1999	17,3	9,5	8,5	14,6	11,4	9	11,6	6,3	6,6	5,6
	среднее	16,2	11,6	9,3	10,6	12,8	9	7,8	6,8	4,6	5,7

**ГЛАВА 4. НАКОПЛЕНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДОННЫХ  
ОТЛОЖЕНИЯХ ВОДОТОКОВ НИЖНЕЙ ВОЛГИ**

**Таблица 4.7**  
**Содержание ТМ в донных отложениях руслового участка и дельты р. Волги**  
**(мкг/г)**

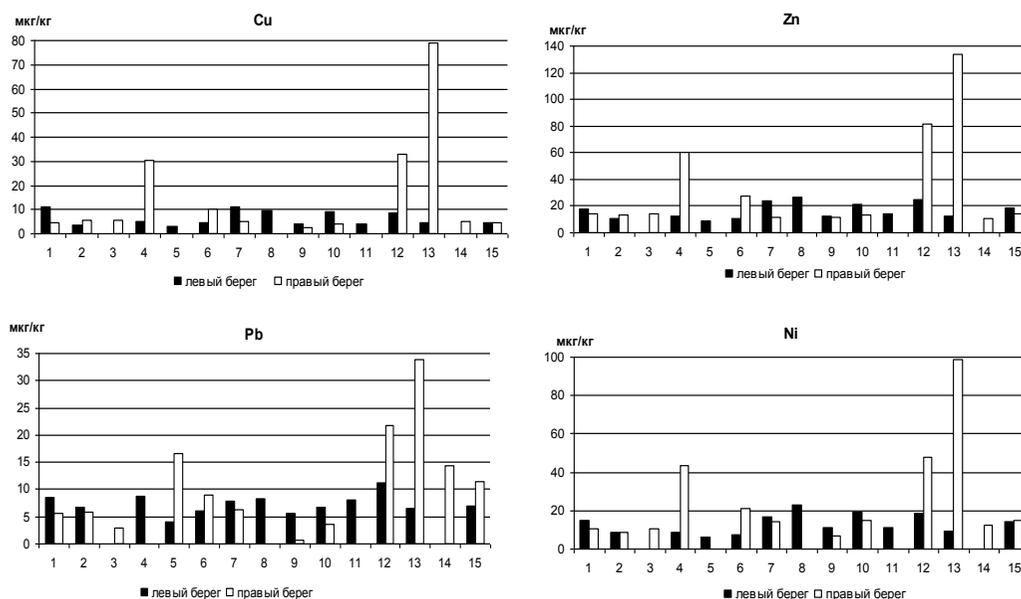
<b>Годы</b>	<b>Кол-во проб, n</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Ni</b>	<b>Cr</b>	<b>Pb</b>	<b>Co</b>
<i>Русло</i>									
1997	33	20460	816	16,1	26,7	32,1	128	10,8	3,4
		9012	547	7,4	17,9	13,8	44,8	3,7	1,6
1998	46	14010	303	23,4	22,6	23,5	76	8,5	5,9
		5044	149	10,8	14,5	5,2	17,5	3,9	3,1
2007-2008	42	17486	354	18,8	25,1	25,6	96,3	9,4	4,9
		6990	205	12,2	19,1	8,4	27,9	4,8	2,5
<i>Дельта</i>									
1997	16	29280	837	23,3	51,2	46,4	162	13,6	4,8
1998	21	18780	421	25,1	31,5	33,4	82	10,1	7,6
		6760	214	10,5	15,5	7,3	18,9	5,1	3,9
1999	12	23960	412	19,9	54,0	44,9	105	11,3	5,5
2000	38	28196	573	27,2	61,8	43,8	-	20,2	13,5
2004	15	29001	471	23,7	58,7	38,5	-	18,1	-
2007- 2008	53	21905	570	21,7	27,7	38,6	121	10,8	8,3
		8762	331	11,6	14,3	12,4	35,1	4,3	4,2
2009	20	24170	497	17,5	31,5	35,2	117	10,6	6,5
2010	20	23040	585	19,3	34,0	31,8	109	12,7	7,4
Фон для ДО Астрахан. обл. <sup>1</sup>		-	630	30	40	17	-	18	3,4
Региональный геохимический фон (РГФ) <sup>2</sup>		-	430	32	50	39	132	13	12
ПДК для ДО <sup>3</sup>		-	-	35	140	35	100	85	-
Европейский стандарт <sup>4</sup>		-	750	70	750	35	125	125	20

Примечание. В числителе указано среднее значение концентрации элемента, в знаменателе – среднее квадратичное отклонение

1 – (Богданов, 2005); 2 – (Лычагин и др., 2011); 3 – (Нормы и критерии..., 1996); 4 – (Forstner et al, 1992)

## ГЛАВА 4. НАКОПЛЕНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВОДОТОКОВ НИЖНЕЙ ВОЛГИ

Как видно из табл. 4.7, концентрации отдельных элементов иногда претерпевали значительные изменения, но в целом выделить какой-либо тренд здесь очень трудно. Можно, однако, предположить, что на русловом участке реки не происходит явно выраженного накопления ТМ в ДО. Существенным моментом здесь является то, что концентрации таких важных элементов, как Cu и Zn, не превышают фоновых значений Астраханской области (Богданов, 2005) и намного ниже ПДК для ДО (Нормы и критерии..., 1996), не говоря уже о европейских стандартах (Forstner et al., 1992). То же самое можно сказать и о содержании ТМ в ДО рукавов дельты Волги. Здесь нужно только отметить более высокие концентрации всех элементов по сравнению с русловыми значениями, но при этом все они (за исключением Ni, Cr, иногда Mn) не превышают ПДК (Бреховских и др., 2010а). Выше отмечалось существенное различие между содержанием микроэлементов в ДО у правого и левого берегов руслового участка. Тот факт, что это не случайное явление, подтверждается и данными полученными в 2007–2008 гг. Так концентрации отдельных элементов в ДО у правого берега в четырех створах (Ушаковка, о. Воловий, Замьяны и В.Лебяжье) превышали аналогичные показатели у левого берега в 5–10 раз для Cu, Zn и Ni и в 2–5 раз для Pb (рис. 4.6).

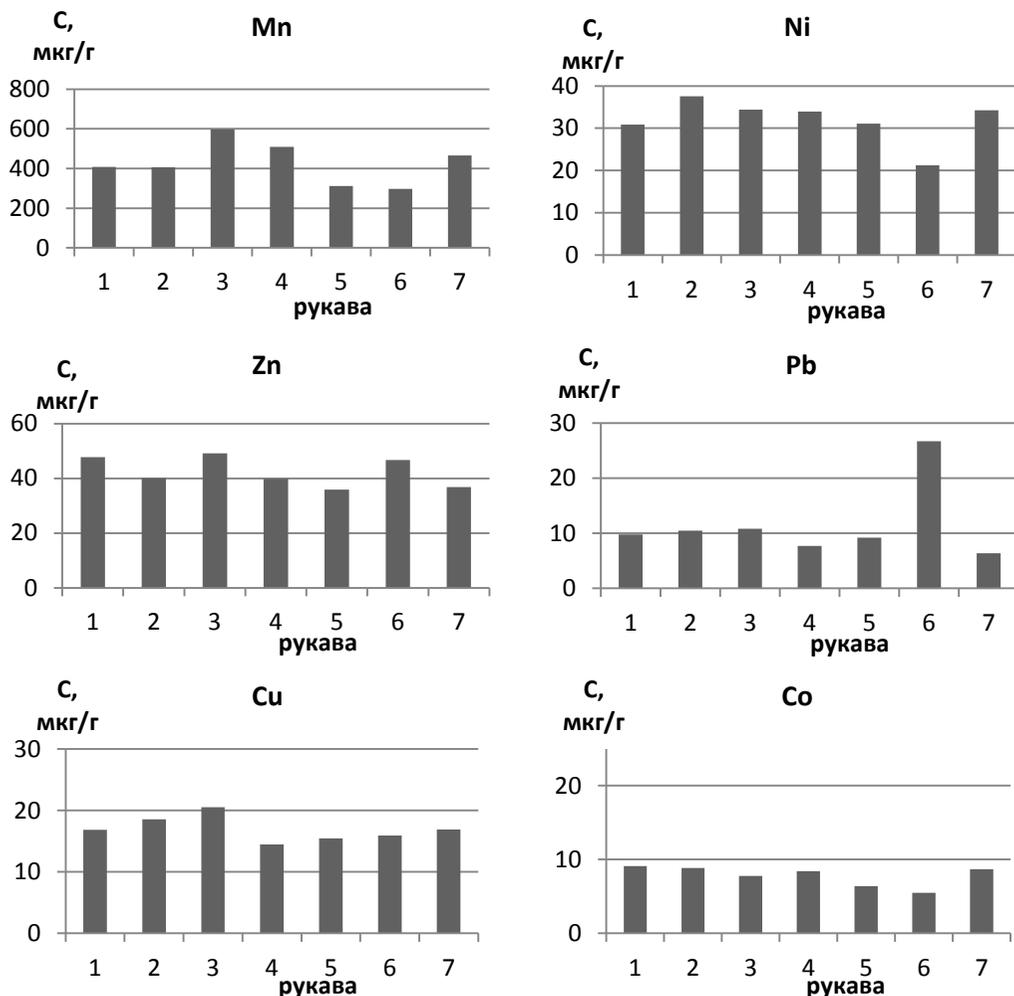


**Рис. 4.6** Содержание тяжелых металлов в ДО основного русла р. Волги, август 2007 г.

Створы: 1 - Волгоград; 2 - г. Волгоград, порт Татьяна; 3 - пос. Светлый Яр; 4 - с. Ушаковка; 5 - с. Каменный Яр; 6 - о. Воловий; 7 – с. Соленое Займище; 8 - с. Никольское; 9 - пос. Цаган-Аман; 10 - с. Енотаевка; 11 - с. Сероглазка; 12 - с. Замьяны; 13 - с. В.Лебяжье; 14 - г. Нариманов; 15 - о. Дурновский

#### ГЛАВА 4. НАКОПЛЕНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВОДОТОКОВ НИЖНЕЙ ВОЛГИ

В распределении концентраций ТМ в ДО для отдельных систем рукавов наблюдаются определенные различия, обусловленные целым рядом факторов, в том числе антропогенной нагрузкой. Однако, если осреднить данные за достаточно большой период времени, разница оказывается не столь существенной. В качестве примера можно рассмотреть поведение ряда микроэлементов в нескольких рукавах дельты за период 1997–2004 гг. (рис. 4.7).



**Рис. 4.7** Содержание ТМ в ДО рукавов дельты р. Волги в 1997–2004 гг.

Рукава: 1 – Бахтемир, 2 – Камызяк, 3 – Кировский канал, 4 – Рыча, 5 – Бузан, 6 – Ахтуба, 7 – Иголкинский канал

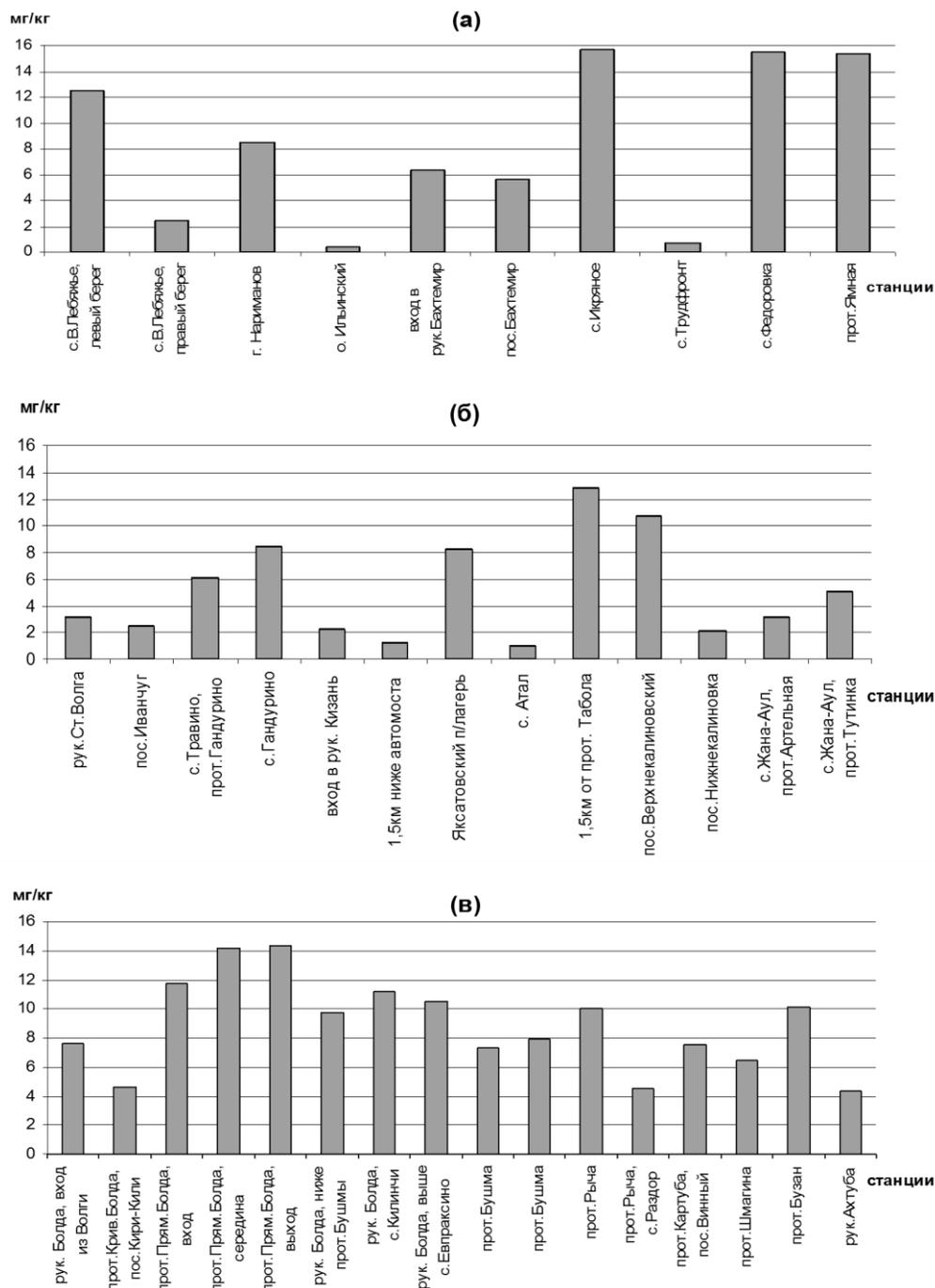
Как видно из гистограмм на этом рисунке, содержание Cu изменяется в диапазоне 15–20 мкг/г, а содержание Zn – в диапазоне 37 – 48 мкг/г, при этом максимальные значения наблюдаются в Кировском канале

(а не в рукаве Бахтемир, как можно было бы ожидать с учетом его высокой антропогенной нагрузки). Аномально высокое содержание Рb в ДО Ахтубы может быть обусловлено работой расположенного в этом районе Астраханского газового комплекса (Иванов и др., 1998). Если же рассматривать уровень загрязнения ДО по рукавам детальнее, то можно выявить существенные различия между отдельными участками этих рукавов, которые, скорее всего, обусловлены характером гранулометрического состава. То, что валовое содержание ТМ определяется в первую очередь гранулометрическим составом ДО, отмечалось в работе работы (Лычагина и др., 1998). С помощью факторного анализа было показано, что 63% варибельности концентраций микроэлементов связано с гранулометрическим составом.

В качестве примера можно привести распределение некоторых элементов (Cu, Zn, Ni) в ДО по длине рукавов, полученное в ходе экспедиции ИВП в 2008 г. (рис. 4.8–4.10). На этих рисунках даны также концентрации ТМ в вершине дельты (с. В. Лебяжье, правый и левый берег). Следует указать, что расстояние между ст. «вход в рук. Бахтемир» и «с. Федоровка» (система Бахтемир) равно 65 км, расстояние между ст. «Ст. Волга» и «с. Гандурино» (рукав старая Волга) равно 60 км, расстояние между ст. «вход в рук. Кизань» и «с. Жана-Аул» (рукав Камызяк) равно 62 км, расстояние между ст. «рук. Болда, вход из Волги» и «рук. Ахтуба» (система Болда–Бушма–Бузан) равно примерно 70 км.

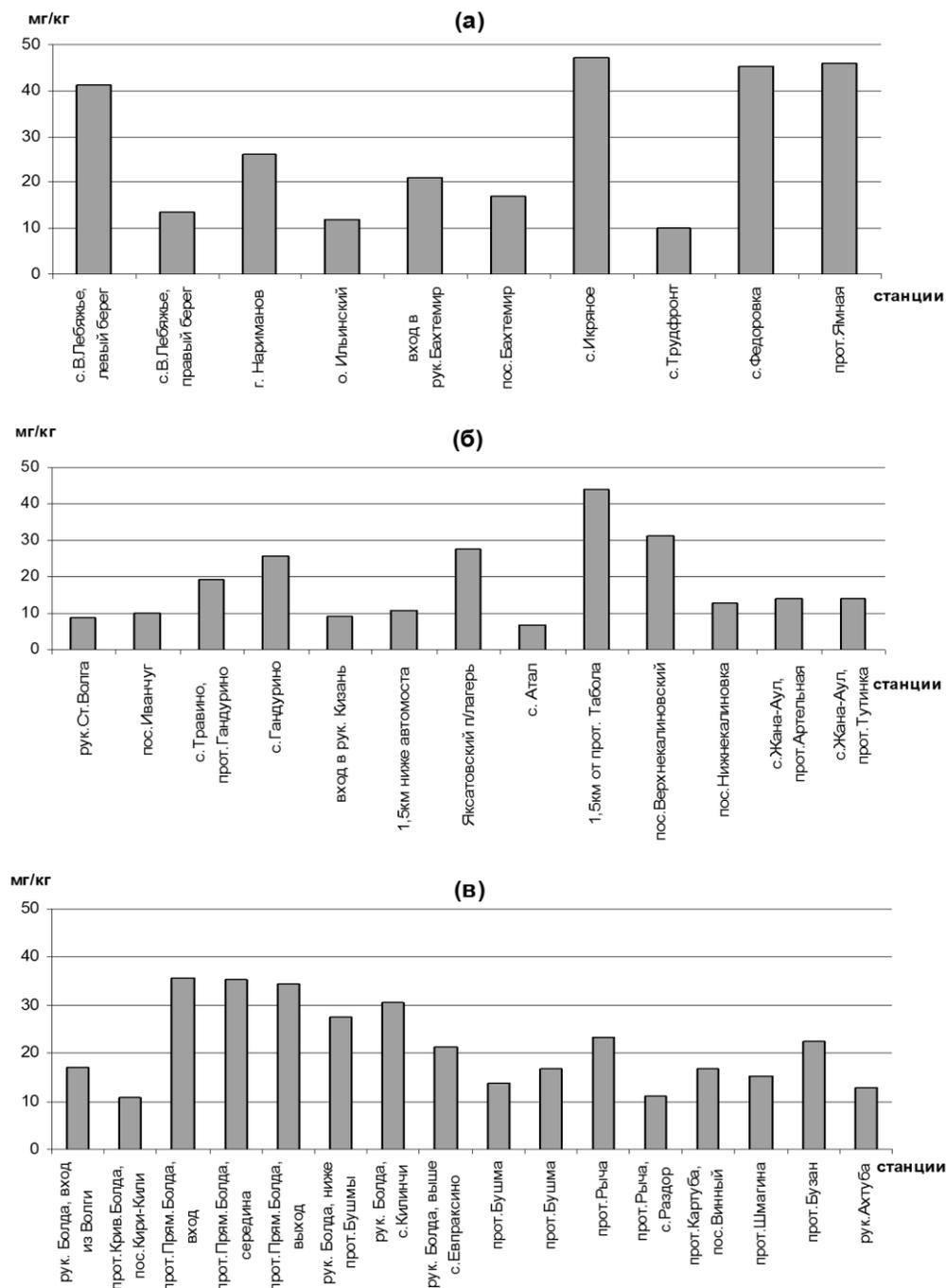
Анализ рис. 4.8–4.10 позволяет установить некоторые закономерности в динамике ТМ в ДО рукавов дельты. Причин межгодовых изменений содержания ТМ в ДО может быть несколько, особенно если учесть, что уровень накопления и характер распределения ТМ определяется рядом факторов: гидродинамической активностью водных масс, концентрацией ЗВ в воде, а также механическими, минералогическими и химическими характеристиками грунтов. Результаты наблюдений показывают, что наибольшей сорбционной способностью обладают грунты, состоящие преимущественно из мелкодисперсных частиц. Это можно показать на нескольких примерах. Так в 2007 г. в створе с. В. Лебяжье (вершина дельты) содержание частиц размером менее 0,1 мм достигало 85% у правого берега (у левого берега эта фракция практически отсутствовала). При этом содержание Cu здесь составило 32 мкг/г, а Zn – 90 мкг/г. В 2008 г. свор был смещен на 1,5 км ниже по течению, при этом содержание мелких частиц у правого берега стало существенно меньше, даже меньше, чем у левого берега (13 и 45% соответственно). При этом содержание Cu у правого берега уменьшилось до 5,1 мкг/г, а Zn – до 13 мкг/г.

## ГЛАВА 4. НАКОПЛЕНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВОДОТОКОВ НИЖНЕЙ ВОЛГИ



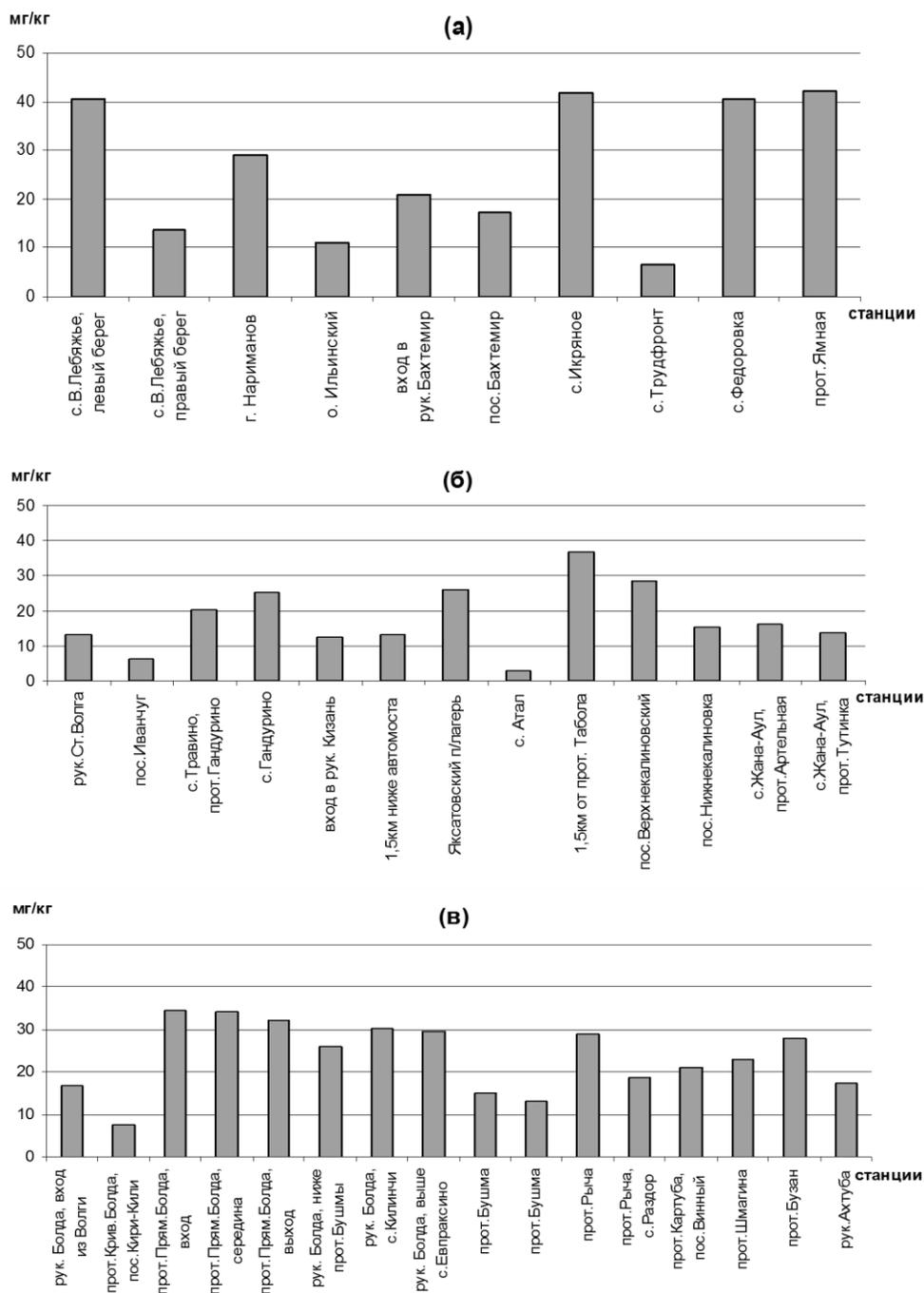
**Рис. 4.8** Содержание меди в донных отложениях дельты р. Волги (август, 2008 г.): а - Бахтемир; б - Старая Волга, Кизань-Камызык; в - Болда-Бушма-Бузан

## ГЛАВА 4. НАКОПЛЕНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВОДОТОКОВ НИЖНЕЙ ВОЛГИ



**Рис. 4.9** Содержание цинка в донных отложениях дельты р. Волги (август, 2008 г.): а - Бахтемир; б - Старая Волга, Кизань-Камызяк; в - Болда-Бушма-Бузан

## ГЛАВА 4. НАКОПЛЕНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВОДОТОКОВ НИЖНЕЙ ВОЛГИ



**Рис. 4.10** Содержание никеля в донных отложениях дельты р. Волги (август, 2008 г.): а - Бахтемир; б - Старая Волга, Кизань-Камызяк; в - Болда-Бушма-Бузан

Такая же картина наблюдается в рукавах дельты. Например, в рук. Бахтемир максимальные концентрации Cu, Zn, Ni и Co наблюдаются в пунктах Икрыное, Федоровка и Ямное, достаточно удаленных от г. Астрахани (рис. 4.8, а – 4.10, а). Это становится понятным, если учесть, что в этих пунктах содержание в ДО частиц размером менее 0,1 мм достигает 60 – 75%, что и приводит к резкому возрастанию концентрации всех элементов.

В протоке Прямая Болда (часть рукава Болда) содержание частиц размером менее 0,1 мм достигает 37–43%, и содержание микроэлементов в ДО становится максимальным (рис. 4.8, в – 4.10, в). Однако в данном случае действует еще один фактор – высокая концентрация элементов в воде, поскольку на берегах этого рукава расположены крупные промышленные объекты и уровень загрязнения воды очень высок (выше, чем в других рукавах).

Преобладающая роль мелкодисперсных частиц в накоплении ТМ в ДО, скорее всего, объясняет и межгодовые изменения в одних и тех же створах (точнее, участках реки, поскольку отбор проб производился без точной привязки, а просто в пределах  $\pm 0,5$  км от указанного пункта). Так, например, в ст. пос. Верхнекалиновский (рукав Камызяк) содержание Zn в ДО составило 84 мкг/г в 2007 г. (при высокой концентрации мелких частиц), а в 2008 г. оно равнялось 32 мкг/г (при низкой концентрации этих частиц). Поэтому для исследования динамики содержания ТМ по годам наиболее важным является усредненная по всей дельте величина (табл. 4.7).

Следует отметить еще один важный момент. Большинство ТМ транспортируется в водных системах либо в растворенном состоянии, либо в виде коллоидов и мелкодисперсных взвесей, причем существенную роль в транспорте ТМ играют комплексы с органическим веществом. Сопоставление концентраций ТМ в воде и во взвешенном веществе показало, что для большинства элементов их концентрации сосредоточены во взвеси. Так, наши исследования показали, что доля адсорбированной на взвешенных частицах Cu изменяется от 46 до 95%, составляя в среднем для всего участка Нижней Волги 76,5%. Близкие к этой цифре средние значения были получены для Pb, Mn и Cd. В то же время большая часть Zn находилась в растворенном виде, а во взвешенной форме в среднем около 22% (Бреховских и др., 1999б). Эти данные хорошо согласуются с данными работы (Лычагин и др., 2011), где отмечается, что доля взвешенных форм Pb, Ni, Cu и Mn в дельте составляет 55 – 80% от общего баланса форм, а для Zn и Cd – только 20 – 40%.

При взмучивании ДО, помимо непосредственного выноса частиц грунта, происходит частичный переход ТМ из порового раствора в воду. При невысоком уровне взмучивания содержание ТМ в воде уменьшается

#### ГЛАВА 4. НАКОПЛЕНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВОДОТОКОВ НИЖНЕЙ ВОЛГИ

за счет адсорбции на взвешенных гидроксидах и органическом детрите, связывания в коллоидные и окисные образования с последующим переводом их в осадок. Для оценки количества ТМ, которое может перейти из твердой фазы в жидкую при изменении гидродинамических и гидрохимических режимов (в частности, при изменении величины рН в кислую сторону), использовали многоступенчатую экстракцию (Методические указания. РД 52.10.556-95.). С помощью 1-ой экстракции определяли концентрацию ионообменных форм ТМ, сорбированных на частицах грунта, а в ходе последующих операций другие подвижные формы (карбонатные и связанные с железомарганцевыми оксидами). Результаты анализов, выполненные для 15 проб ДО дельты, представлены в табл. 4.8.

**Таблица 4.8**

**Отношение концентрации ионообменных форм ТМ (1-я экстракция) и суммы всех подвижных форм к валовой концентрации (%)**

<b>Металлы</b>	<b>Сорбированные ионообменные формы/валовая концентрация</b>	<b>Сумма всех подвижных форм/валовая концентрация</b>
Cu	18,0	35,6
Zn	29,0	54,6
Ni	7,0	19,3
Cr	20,4	47,6
Pb	18,3	30,7

Как следует из этой таблицы, даже в самых неблагоприятных условиях, например, при резком уменьшении величины рН в воде, реально перейти в поровый раствор может лишь относительно небольшая доля ТМ, содержащихся в твердой фазе осадков (сорбированные ионообменные формы).

Формы ТМ в ДО дельты Волги изучались в работах (Лычагина и др., 1998; Лычагин и др., 2011). Были использованы солянокислая вытяжка, извлекающая соединения элементов с гидроксидами Fe и Mn и карбонатами, а также ацетатно-аммонийная вытяжка. Данные, полученные в указанных работах, в общем отличаются от данных, приведенных в табл. 4.8, что, возможно, объясняется различием методик определения форм. Роль методики особенно заметна для Zn, у которого доля подвижных форм менялась от 30 – 40% (ацетатно-аммонийная вытяжка) до 70 – 80% (солянокислая вытяжка) (Лычагина и др., 1998). Для Cu, Pb и Ni эти вытяжки дают примерно одинаковые цифры (15–25%), что вполне сопоставимо с нашими данными.

Процесс выноса микроэлементов из ДО в воду осуществляется за счет диффузии растворенных фракций и твердых частиц, изменения окислительно-восстановительных условий в придонном слое воды и в ДО,

выхода грунтовых вод и других механизмов (в частности, биоперемешивания). Поровый раствор оказывает существенное влияние на скорость выноса микроэлементов, поскольку обладает большей подвижностью по сравнению с твердой фазой и является связующим звеном в цепи «вода – донные отложения». Он играет роль аккумулятора и носителя микроэлементов в процессах обмена ЗВ между водной средой и ДО. При относительно низких концентрациях ТМ (как это имеет место в нашем случае) для описания равновесных концентраций и задания граничного условия в системе «вода – твердая фаза» используется изотерма Генри в виде:

$$C_T = \Gamma \times C_{ж}$$

Здесь  $C_T$  и  $C_{ж}$  – концентрация ТМ на твердой частице и в поровом растворе, соответственно;  $\Gamma$  – коэффициент распределения или постоянная изотермы Генри. Этот параметр имеет принципиальное значение при описании интенсивности сорбционных процессов, его значения для металлов колеблются в весьма широком диапазоне.

В частности, в работе (Веницианов, Лепихин, 2002) показано, что для Си сорбированной на частицах супеси, величина  $\Gamma$  изменяется в диапазоне от 240 до 1100 мл/г, а для Си в озерных илах она достигает 2000 мл/г. Практически такое же значение было получено в наших исследованиях (Бреховских и др., 1999а, 1999б) для мелкодисперсных песчаных илов в дельте р. Волги.

Для оценки возможного выноса микроэлементов из порового раствора ДО в придонный слой был разработан программный комплекс, включающий блоки для расчета гидродинамического, температурного, кислородного режимов, а также блок по расчету массопереноса ЗВ в водной среде, сорбции и десорбции их донными отложениями. Математическая постановка задачи аналогична изложенной в работе (Перекальский, Кременецкая, 2007). Уравнения массопереноса и диффузии записаны относительно концентрации ТМ в воде, поровой воде и твердой фазе осадка (сорбенте). Гидродинамические характеристики потока (компоненты скорости) рассчитываются с учетом морфологии русла и изменения уровня свободной поверхности. Поскольку поровая вода в грунте предполагалась неподвижной, задача динамики решалась только в области течения над дном водотока. Дискретный аналог исходных уравнений получен с использованием рекомендаций работы (Патанкар, 1984) относительно аппроксимации производных от искомых функций и распределения коэффициентов массообмена между узлами разностной сетки. При постановке и решении задачи сорбции-десорбции использовались результаты работы (Веницианов, Лепихин, 2002).

С использованием рассчитанного поля скорости течения из уравнения массопереноса определяется концентрация ТМ во всей расчетной области, включая поровую воду (метод сквозного счета) (Бреховских и др., 2010б). С помощью данной модели был проведен расчет изменения концентрации  $C_u$  в водотоке при следующих значениях параметров, соответствующих реальным условиям: скорость течения 0,4 м/сек, начальное значение концентрации  $C_u$  в воде 4 мг/м<sup>3</sup>, а в поровой воде – 5 мг/м<sup>3</sup>, коэффициенты диффузии в поровой воде и сорбенте, соответственно,  $10^{-10}$  и  $10^{-14}$  м<sup>2</sup>/сек (Веницианов, Лепихин, 2002). Поскольку наибольшей аккумулярующей способностью обладают мелкодисперсные фракции ДО, расчет проводился для частиц сорбента сферической формы размером 40 мкм. Начальное значение постоянной линейной изотермы Генри принималось равным 2000 мл/г.

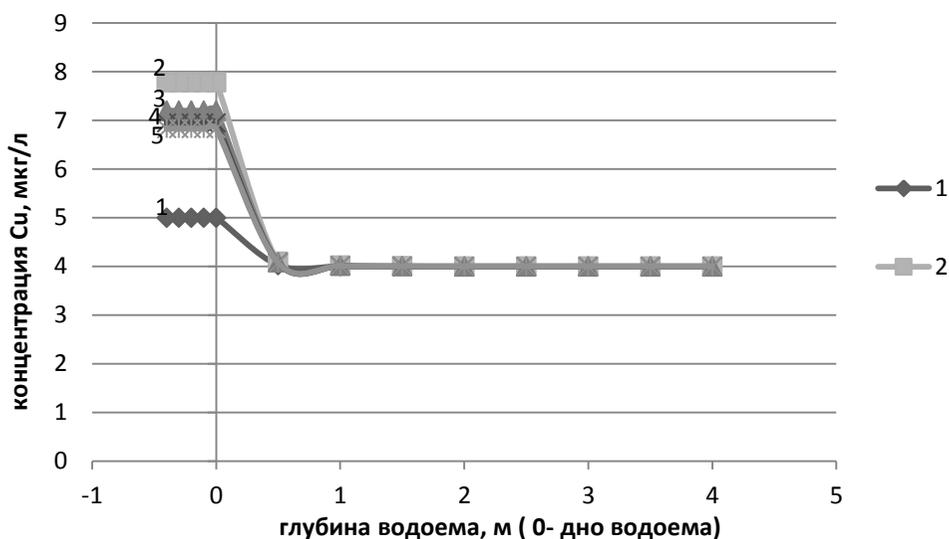
Из результатов проведенных расчетов следует, что при равновесных состояниях системы «сорбент – поровая вода» поступление металла из поровой воды весьма незначительно. При нарушении равновесного состояния, которое в нашем случае моделировалось через уменьшение величины  $\Gamma$  на границе сорбента (до 1000 мл/г), начинается выход металла в придонный слой воды.

Развитие возможной ситуации представлено на рис. 4.11, где линия 1 описывает начальное (равновесное) распределение концентрации  $C_u$  в поровой и придонной воде, а линии 2–5 соответствуют распределению концентрации  $C_u$  в конце каждых 2-х дней расчета. При резком уменьшении значения  $\Gamma$  от 2000 мл/г до 1000 мл/г (моделируется ситуация с закислением и соответственно десорбцией меди) в течение первых двух дней происходит увеличение концентрации  $C_u$  в поровой воде в 1,5 раза (от 5 мг/м<sup>3</sup> до значения 7,8 мг/м<sup>3</sup>). Этот результат отмечен на рисунке цифрой 2.

В последующие дни концентрации  $C_u$  в поровой воде снижается. Приблизительно через 8 суток устанавливается новое равновесие концентрации системы «сорбент – поровая вода», при этом отмечается повышение (в 1,3 раза) концентрации  $C_u$  в придонном слое воды. Следует отметить, что увеличение размера частиц (и, соответственно, увеличение пористости) приводит к снижению выхода металла из сорбента в поровый раствор. Это, в свою очередь, приведет к уменьшению его потока в придонный слой воды.

Нужно заметить, что протяженность во времени развития модельной неравновесной ситуации носит достаточно кратковременный характер и не может изменить качество воды на больших расстояниях. В реальности негативные воздействия на водную массу и ДО, например, аварийный разлив какого-либо вещества, приводящего к сильному

закислению водной массы также носят, как правило, достаточно кратковременный и локальный характер (Веницианов, Лепихин, 2002).



**Рис. 4.11** Изменения концентрации Cu в поровой и придонной воде водотока (пояснения в тексте)

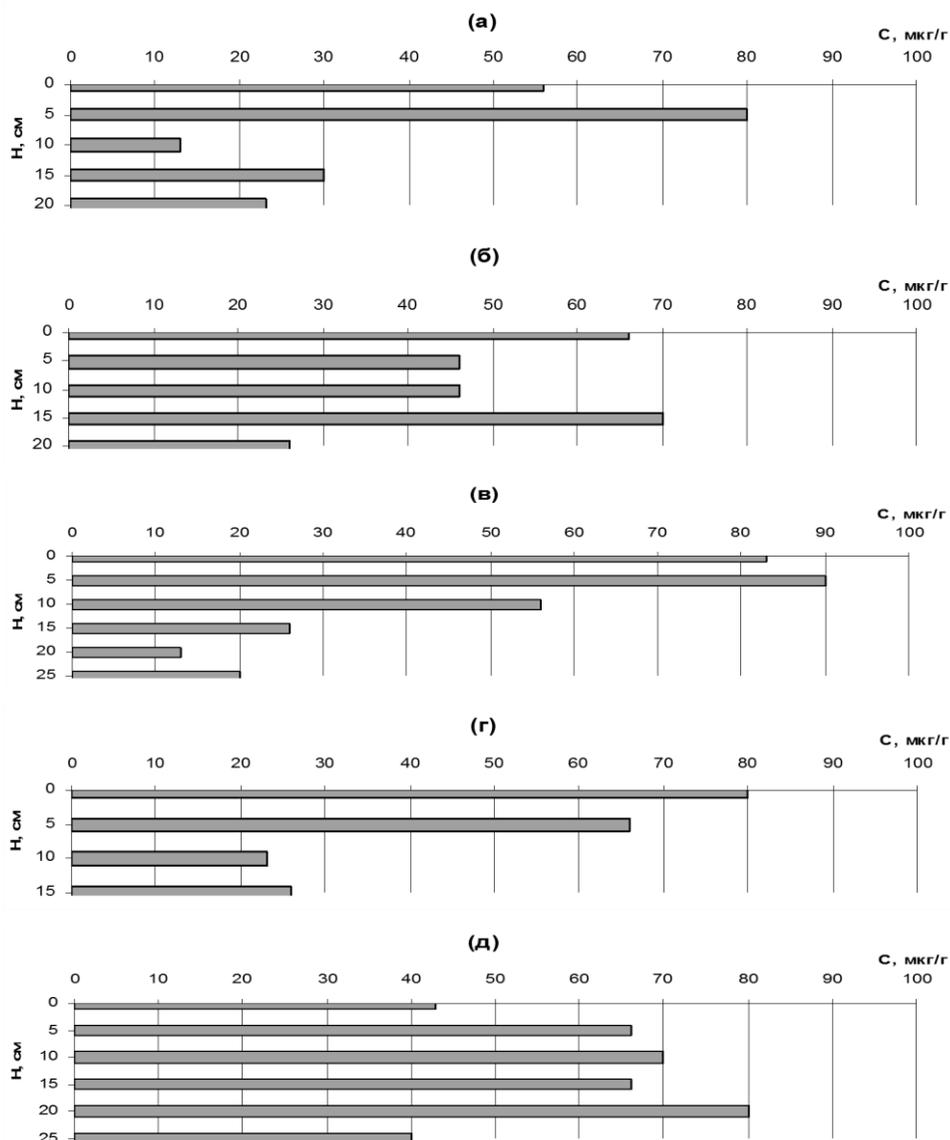
Характер вертикального распределения содержания ТМ в ДО на отдельных участках дельты заметно различается, хотя здесь иногда прослеживаются общие закономерности (рис. 4.12–4.14).

Как видно из рисунков, во многих случаях максимальное содержание микроэлементов (Zn, Cu, Ni, Mn, Fe) приходится на верхний 10-см слой, а затем концентрации заметно убывают. Это в первую очередь относится к Рытому банку, где содержание Cu, Zn, Ni и Fe в этом слое в 2,5–3,0 раза выше, чем среднее по остальной части колонки. Также эти концентрации намного выше аналогичных показателей для Белинского банка и рукава Бахтемир.

С другой стороны, полной противоположностью является станция Волго-Каспийский канал (ниже о. Искусственный), где распределение элементов по глубине 30 см практически равномерно (за исключением Cu и Zn, у которых имеются максимумы в слое 20–25 см от поверхности). На двух станциях Белинского банка и в Бахтемире для разных металлов наблюдаются и те, и другие виды распределения.

Тем не менее, основную роль в массообмене между ДО и водой играет верхний слой грунта. Он же оказывает самое значительное влияние на жизнедеятельность гидробионтов. Поэтому с экологической точки зрения наиболее актуальным является содержание ТМ в верхнем слое грунта.

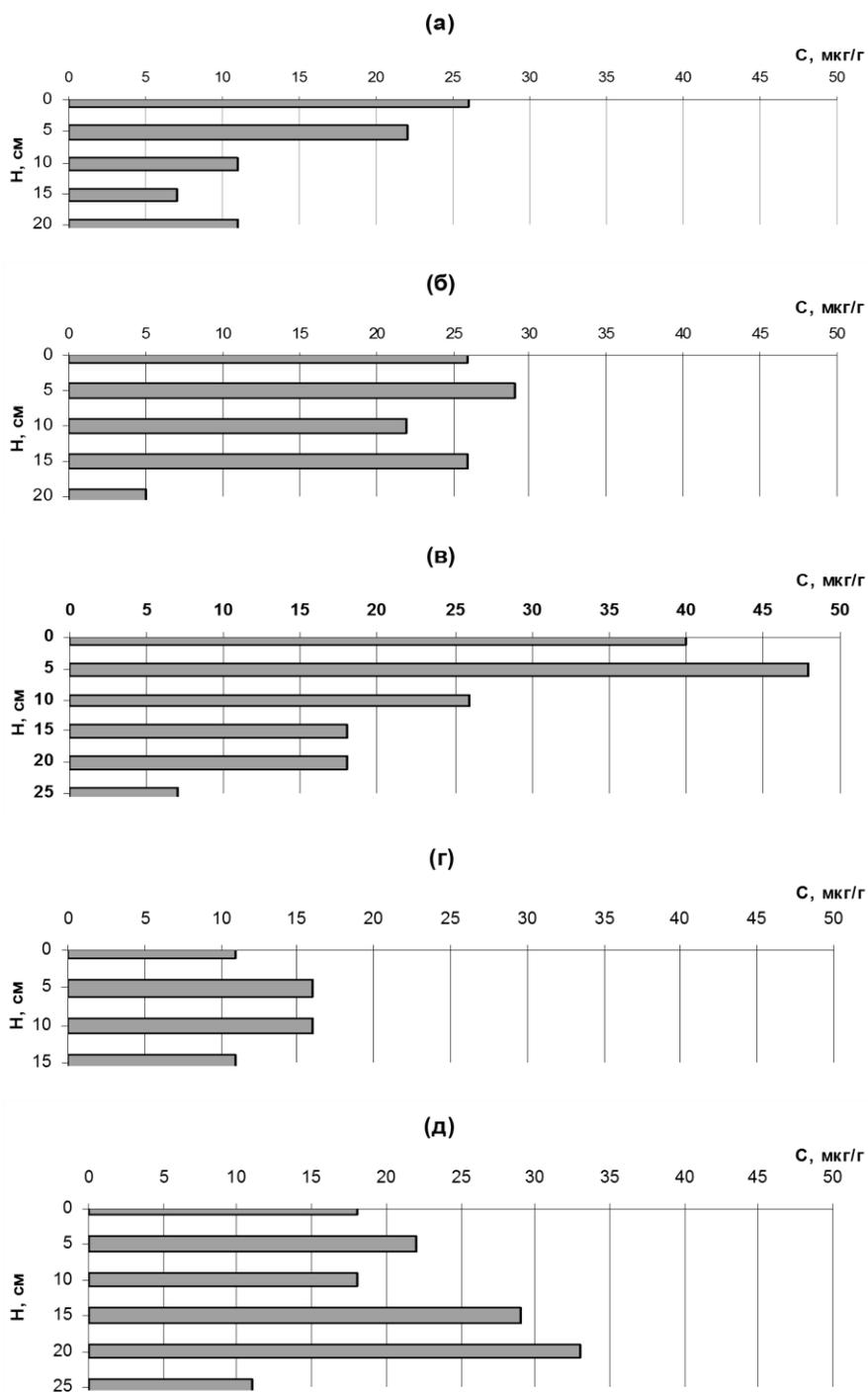
## ГЛАВА 4. НАКОПЛЕНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВОДОТОКОВ НИЖНЕЙ ВОЛГИ



**Рис. 4.12** Содержание Zn в донных отложениях дельты р. Волги в 2004 г.

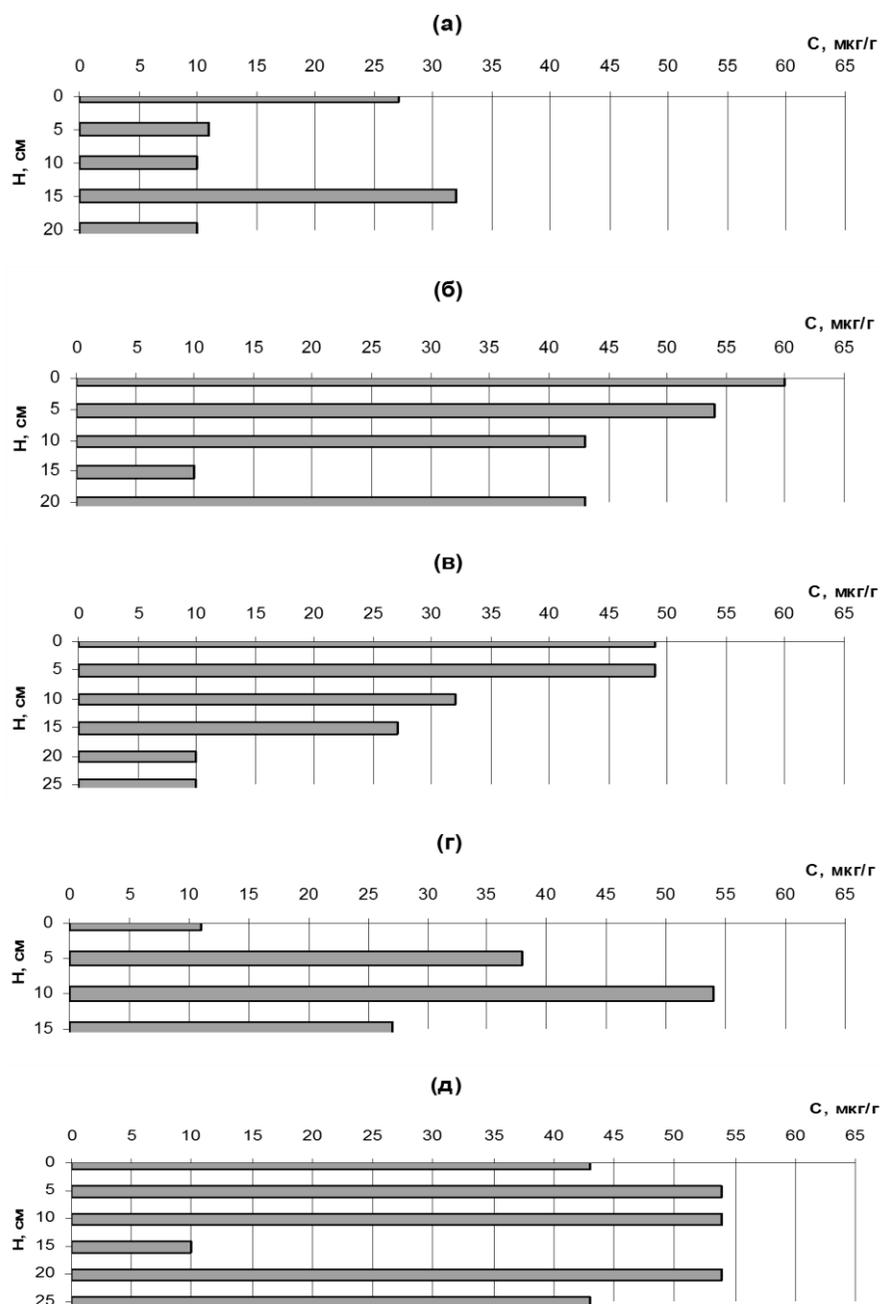
- а – Белинский банк (80-й км по лоции; координаты N 45°49'7'' E 48°50'4''); протока рядом с руслом, грунт – илстый песок;
- б – Белинский банк (100-й км по лоции; координаты N 45°43'6'' E 48°53'6''); 50 м от фарватера; грунт – илстый песок;
- в – Рытый банк (координаты N 45°45' E 48°13'9''); в зарослях ВВР рядом с руслом; грунт – верхний слой (5 см) черный ил, далее плотный ил с пылеватым песком;
- г – рук. Бахтемир (с. Икрыное, координаты N 45°35'2'' E 47°51'3''); протока рядом с руслом; грунт – плотный пылевидный песок с включениями ила;
- д – ВКК (ниже о. Искусственный, координаты N 45°22'18'' E 47°46'7''); заросший залив; грунт – ил с остатками растительности

ГЛАВА 4. НАКОПЛЕНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВОДОТОКОВ НИЖНЕЙ ВОЛГИ



**Рис. 4.13** Содержание Si в донных отложениях дельты р. Волги в 2004 г.  
Примечание. Описание станций (а–д) см. на рис. 4.12

## ГЛАВА 4. НАКОПЛЕНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВОДОТОКОВ НИЖНЕЙ ВОЛГИ

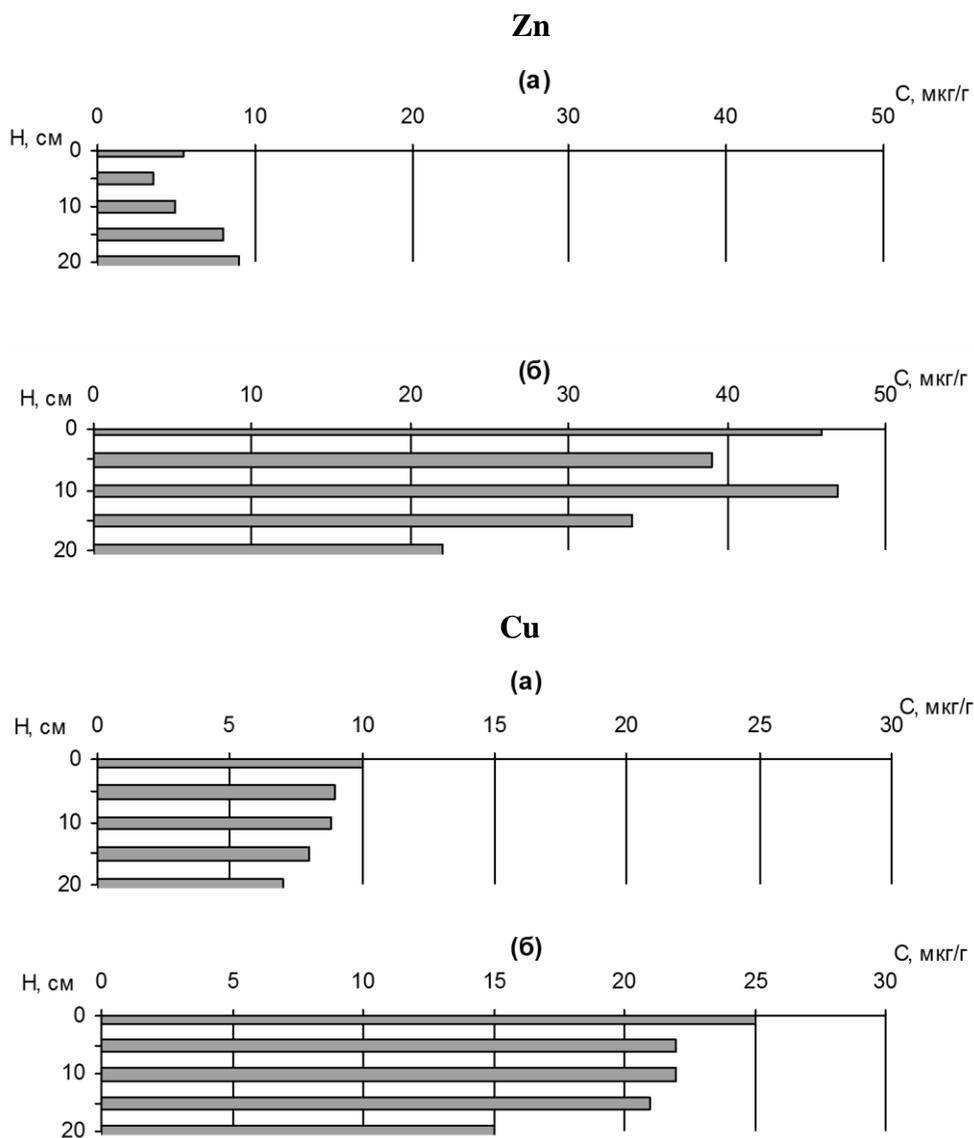


**Рис. 4.14** Содержание Ni в донных отложениях дельты р. Волги в 2004 г.  
Примечание. Описание станций (а–д) см. на рис. 4.12

Рассмотрим теперь распределение ТМ по глубине ДО в отмелой зоне устьевого взморья. Пробы грунта (колонки 25 см) были отобраны в районе о. М. Жемчужный, при этом к западу от острова грунт состоял из

ГЛАВА 4. НАКОПЛЕНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДОННЫХ  
ОТЛОЖЕНИЯХ ВОДОТОКОВ НИЖНЕЙ ВОЛГИ

мелкозернистого песка с битой ракушей, а к востоку – из пылевидного песка с включениями ила (рис. 4.15).



**Рис. 4.15** Содержание Zn и Cu в донных отложениях отмелой зоны устьевоего взморья к западу (а) от о. Малый Жемчужный (N 45° 06'; E 048° 13,05') и к востоку (б) от него (N 45° 04,60'; E 048° 23,34') в 2004 г.

В первую очередь заметна существенная разница в содержании ТМ в этих точках как в верхнем слое, так и на глубине. В верхнем слое эта разница достигает для Zn – 8 раз, для Cu – 2,5 раза, для Fe и Mn –

соответственно 6,6 и 4,5 раза. Второй особенностью является более или менее равномерное распределение элементов по глубине для обоих типов грунта. Наконец, если сравнить величины концентраций в верхнем слое ДО отмелой зоны и дельты, то, например, содержание Zn, Cu и Fe в восточной точке примерно в 2 раза ниже, чем в Рытом банке, но вполне сравнимо с ВКК. Более низкое содержание ТМ в ДО отмелой зоны устьевого взморья по сравнению с дельтой оказалось вполне ожидаемым. Это явление обусловлено действием так называемого маргинального фильтра (Лисицын, 1994), который снижает поступление взвешенных форм ТМ со стоком р. Волги и их накопление в ДО. Разница в содержании ТМ на двух станциях в районе о. М.Жемчужный объясняется исключительно различием типа грунтов, поскольку точки отбора проб находились недалеко друг от друга в одинаковых физико-химических условиях.

Таким образом, в результате многолетних исследований показано, что уровень загрязнения ТМ донных отложений Нижней Волги и дельты реки в целом не превышает нормативных показателей как российских, так и европейских.

Площади отдельных мест отбора проб ДО, которые характеризуются высоким (более 30%) содержанием мелкодисперсных фракций и в которых содержание отдельных микроэлементов превышает нормативы, относительно невелики и в целом не сказываются на средних величинах концентраций ТМ в ДО Нижней Волги и рукавов дельты.

Нарушение равновесного состояния в системе поровая вода–твердая фаза в результате внешнего воздействия (закисления водной среды, размыв ДО и т.д.) может привести к заметному увеличению потока микроэлементов в водную массу. Это изменение концентрации происходит за небольшой промежуток времени, который характерен для наиболее типичных аварийных ситуаций на водоеме.

### ***4.3 Углеводороды в донных отложениях дельты***

Как уже отмечалось выше, углеводороды (УВ), наряду с некоторыми ТМ относятся к числу приоритетных ЗВ на Нижней Волге. В связи с этим важно знать, как происходит их накопление и трансформация на разных участках русловой части реки и дельты. Наши исследования в этом направлении начались в 1998 г. и продолжались вплоть до 2010 г. На начальном этапе определяли только валовое содержание УВ с помощью инфракрасной спектрофотометрии.

В совместной экспедиции ИВП РАН и КаспНИРХ'а в 1998 г. было показано, что накопление УВ в ДО как в русловой части Нижней Волги, так и в отдельных рукавах дельты характеризовалось невысокими

концентрациями – от 5 до 38 мкг/г сухого веса. При этом средняя концентрация по русловой части составила 16 мкг/г, а по дельте – 17,3 мкг/г. Это позволило отнести ДО низовьев Волги к умеренно загрязненным (согласно шкале Л.И. Цветковой), поскольку концентрации не превышали 0,4 мг/г сухого веса.

Результаты экспедиции 2000 г. подтвердили этот вывод. Было показано, что интенсивность накопления УВ в ДО соответствовала средним многолетним фоновым показателям, характерным для дельты р. Волги, и составила 23 мкг/г сухого веса ( $n = 41$ ). При этом содержание УВ в грунтах выходной части Волго-Каспийского канала (ВКК) и системы Камызяк-Кировский банк мало отличалось: соответственно, 27 и 23 мкг/г сухого веса. Пробы, отобранные в зоне устьевого взморья (о. Малый Жемчужный), показали, что здесь концентрации УВ явно ниже: в среднем 16 мкг/г. Как и в 1998 г., исследованные ДО были отнесены к умеренно загрязненным.

В 2003 г. начались совместные исследования Института водных проблем РАН, КаспНИРХ'а и Института океанологии им. П.П. Ершова РАН не только в дельте реки, но и в отмелой зоне устьевого взморья. Определялось содержание и состав УВ – алифатических (АУВ) и полициклических ароматических (ПАУ) – во взвеси и донных отложениях. УВ выделяли из влажных проб хлороформом. Концентрацию суммарной экстрагируемой фракции (липидов) определяли до колоночной хроматографии на силикагеле, а УВ – после колоночной хроматографии на силикагеле. АУВ выделяли гексаном, а ПАУ – смесью гексана с бензолом. Для пересчета концентраций АУВ в концентрации  $C_{орг}$  использовали коэффициент 0,86.

Содержание липидов и АУВ определяли методом ИК – спектрофотометрии на приборе IR-435 (фирма Shimadzu, Япония). Содержание и состав ПАУ определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на приборе «Миллихром – А02» (фирма «Эконова», Россия). Определение  $C_{орг}$  в пробах ДО проводили методом сухого сжигания на анализаторе АН – 7529 (Россия). Все анализы выполнялись в химических лабораториях ИО РАН, подробности методик даны в работах (Люцарев, 1986; Методические указания..., 1996; Немировская, 2004; Немировская, Бреховских, 2006, 2008).

Выше упоминалось, что концентрации АУВ во многих работах отождествляют с нефтяными углеводородами (НУ) (Израэль и др., 1993; Найденко, 2003; Островская и др., 2009а, 2009б). Следует отметить, что в последние годы произошло снижение концентраций АУВ в водах Нижней Волги по сравнению с 1995–2004 гг., и их средние концентрации в воде рукавов дельты изменялись в пределах 10–30 мкг/л (Островская и др.,

2009а). Эти величины явно ниже ПДК для нефтяных УВ (50 мкг/л), что может свидетельствовать о незначительном нефтяном загрязнении.

В ходе экспедиции 2004 г. были отобраны пробы ДО в нескольких рукавах дельты (Белинский банк, рукава Бахтемир и Кизань-Камызяк, Рытый и Кулагинский каналы). Пробы отбирались стратометром с плексигласовой трубкой длиной 30 см, а затем колонки грунта секционировались по 5 см. Таким образом, на каждой точке отбора получали до 6 проб грунта, что дало возможность изучить распределение УВ по глубине ДО. Результаты анализов приведены в табл. 4.9 (Немировская, Бреховских, 2006).

Как видно из этой таблицы, распределение концентраций АУВ по глубине для разных станций может сильно различаться. Так, на ст. 3 и 29 концентрация АУВ максимальна в верхнем слое 0–5 см, а затем она плавно убывает. В то же время на ст. 20 максимум (890 мкг/г) наблюдается в слое 20–25 см от поверхности, а на ст. 24 – в слое 5–10 см (1922 мкг/г).

Если сравнивать величины концентраций АУВ только в поверхностном слое ДО, то диапазон их изменения составит 59–868 мкг/г (средняя величина 167 мкг/г), а максимальная концентрация  $C_{орг}$  достигает 8,6% (средняя 1,8%). Следует отметить, что максимальная во всем массиве данных концентрация АУВ (3880 мкг/г) была зафиксирована на ст. 23 (речной причал пос. Кировский).

Повышенные концентрации АУВ (1922 и 1027 мкг/г) были отмечены в Рытом канале (ст. 24) на глубине 5–10 и 10–15 см, соответственно. Возможное объяснение кроется в том, что проба была отобрана в зарослях ВВР у бровки канала. Можно еще отметить, что средние величины концентраций АУВ и  $C_{орг}$  для проб из отмелой зоны устьевого взморья (ст. 7, 10, 15, 19) существенно меньше: 115 мкг/г и 0,54%, соответственно).

Доля АУВ в составе ОВ в отдельных случаях достигала 16,8–23,9 %, что значительно выше, чем в других акваториях с постоянными нефтяными поступлениями (Немировская, 2004). Столь высокое содержание АУВ обусловлено, скорее всего, тем, что основная часть ЗВ поступает в водоемы с промышленными и сточными водами в виде эмульсий, при разрушении которых легкие фракции всплывают на поверхность и испаряются, а тяжелые опускаются на дно (Гурвич, 1997). Наиболее интенсивно этот процесс происходит в проточных водоемах. Согласно экспериментальным данным, нефть, сорбированная взвесью, быстрее всего погружается в пресной воде, увеличение солености снижает способность нефтепродуктов к осаждению (Нельсон-Смит, 1977).

Распределение органических соединений в значительной мере зависит от степени дисперсности осадков. При переходе от песков к илам содержание  $C_{орг}$  увеличивается более чем в 10 раз (табл. 4.9).



Продолжение табл. 4.9

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15		
24-1	45° 44' 9"	48° 13' 9"	0-5	ЖИЛ	1,8	66,8	3,982	730,7	1,58	12,3	0,03	20	0,70	14,7		
24-2	Рытый канал (заросли ВВР у бровки)		5-10	"		71,9	4,035	1922,0	4,10	24,7	0,06	5,1	7,06	14,4		
24-3			10-15	"		62,0	2,459	1027,4	3,59			н/о				
24-4			15-20	"		45,8	1,075	408,9	3,27	17,9	0,17	-	1,00	39,8		
24-5			20-25	ЗП		26,8	0,493	284,3	4,96				н/о			
24-6			25-30	"		28,5	0,563	181,2	2,77	99,10	1,76	5	6,70	20,8		
25-1	45° 43' 1"	48° 13' 5"	0-5	П	1,6	27,6	0,461	58,9	1,10	8	0,17	0,35	3,77	8,2		
	Между Рытым и Кулагинским кан.															
26-1	45° 42' 6"	48° 13' 7"	0-5	ПП	1,6	26,9	0,595	119,0	1,72	13,8	0,23	0,36	4,21	7,9		
26-2	200 м от ст. 25		5-10	"		22,7	0,232	5,5	0,20	13,4	0,58	0,83	11,50	4,2		
26-3			10-15	"		29,3	0,398	199,4	4,31	19,7	0,49	0,35	10,00	4,2		
27-1	46° 00' 5"	48° 07' 1"	0-6	ППсР	0,6	22,5	0,354	222,4	5,40	9,1	0,26	0,64	3,00	18,6		
27-2	Рукав Камызяк (п.Верхнекалиновский)		6-12	"		32,3	0,534	101,2	1,63	7,7	0,14	0,58	3,10	18,9		
28-1	46° 08' 3"	48° 03' 6"	0-7	ППсР	0,7	23,5	0,298	130,0	3,75	36	1,21	0,46	3,94	22,8		
28-2	Выше п. Камызяк (в зарослях ВВР)		7-14	"		33,4	0,607	124,9	1,77	34,8	0,57	0,31	3,90	38,0		
29-1	46° 11' 2"	48° 00' 4"	0-5	ППсР	0,6	26,3	0,455	340,0	6,43	44,9	0,99	0,76	5,25	29,1		
29-2	Рукав Камызяк (протока Чаган, в зарослях ВВР)		5-10	"		25,9	0,415	102,5	2,12	42,7	1,03	0,44	3,97	21,7		
29-3			10-15	"		23,7	0,516	158,7	2,65	521,3	10,10	0,84	4,43	28,2		
29-4			15-20	"		24,9	0,171	101,2	5,09	71,9	4,20	0,53	4,18	15,0		
30-1			46° 13' 6"	48° 00' 9"	0-4	Г	5,0	25,6	0,160	109,1	5,86	12,6	0,79	0,33	5,09	17,1
30-2	Вход в рук. Кизань		4-8	"		31,3	0,279	70,3	2,17	5,8	0,21	0,3	4,20	17,3		
7	45° 27' 48"	49° 15' 3"	0-5	МП	5,3	20,6	0,106	93,5	7,59	6,5	0,61	0,75	0,31	20,1		
10	45° 15' 5"	48° 55' 6"	0-5	"	5,8	23,7	0,205	135,9	5,70	11,9	0,58	0,86	0,31	20,1		
15	45° 04' 6"	48° 23' 3"	0-5	"	6,9	27,6	0,233	116,2	4,29	3,4	0,15	0,35	0,28	32,1		
19	45° 03' 2"	47° 45' 4"	0-5	ИЛ	4,3	49,5	1,548	113,6	0,63	76,4	0,49	0,32	0,54	18,8		

Примечание:

1. Ф – фенантрен, АН – антрацен, П – пирен, БП – бенз(а)пирен, ХР – хризен, ПЛ – перилен.

2. Ст. 7, 10, 15, 19 – отмеляя зона устьевого взморья.

3. ПР – песок с ракушей; ЗП – заиленный песок; П – песок; ПП – пылевидный песок; ППсР – плотный пылевидный песок с включением растительности; ППсИЛ – плотный пылевидный песок с илом; МП – мелкозернистый песок; ИЛ – ил алевритопелитовый; ЖИЛ – жидкий ил; ИР – ил с остатками растительности; Г – глина.

Согласно нашим данным 2004 г., наблюдается высокий коэффициент корреляции между содержанием  $C_{\text{орг}}$  и влажностью осадков (которая определяется в основном их гранулометрическим типом):  $r = 0,91$  для всего массива данных,  $r = 0,96$  для поверхностного слоя осадков. Сходную картину мы наблюдаем в распределении УВ. Взвесь легко аккумулирует нефтяные углеводороды, и тонкодисперсные осадки (особенно при доминировании фракции  $<0,1$  мм) легко поглощают ЗВ из водной толщи со взвесью. Содержание АУВ в тонкодисперсных осадках (230–3880 мкг/г) также значительно выше, чем в песчаных осадках (200–428 мкг/г). Если эти процессы играют ведущую роль, то должна наблюдаться прямая зависимость между содержанием в донных осадках АУВ, влажностью осадков и  $C_{\text{орг}}$ . Действительно, между этими параметрами нами наблюдалась значимая корреляция: для всего массива данных  $r$  (АУВ-Вл.) = 0,58,  $r$  (АУВ- $C_{\text{орг}}$ ) = 0,54, а для поверхностного слоя  $r$  (АУВ- $C_{\text{орг}}$ ) = 0,69. Однако эти связи менее жесткие, чем между  $C_{\text{орг}}$  и влажностью. Для АУВ гранулометрический контролирующий фактор исчезает в зоне лавинной седиментации, в области смешения пресных и соленых вод и в ареалах массивированного поступления нефтепродуктов (Немировская, 2004). Поэтому содержание АУВ резко увеличивается в осадках рукавов дельты, что вызывает отклонение от общей тенденции.

Здесь концентрация АУВ (табл. 4.9) в песчаном осадке ст. 24-к (746 мкг/г) оказалась даже выше, чем в илистом осадке ст. 24 (731 мкг/г), и выше, чем в заиленном песке осадков протоки Белинского банка (ст. 4, 319 мкг/г). Этими же причинами, скорее всего, можно объяснить различия в степени геохимических связей между содержанием  $C_{\text{орг}}$  и АУВ. При смешении речных вод с морскими при низкой солености ( $S = 0,2$  ‰) происходит накопление главной части взвешенного терригенного и органического вещества (Лисицын, 2004). В гравитационной части маргинального фильтра первичная разгрузка выносов реки сопровождается увеличением в ДО содержания АУВ (ст. 3 и 4). Далее с ростом солености (до 2 ‰) во взвеси остаются наиболее тонкие коллоидные и глинистые частицы. Под воздействием электролита морской воды происходит коагуляция коллоидов и образование более крупных флоккул. Поскольку тонкая часть во взвеси преобладает над всеми остальными фракциями, то именно здесь располагается максимум осаждения осадочного вещества. Кроме того, образование огромного количества свежих сорбентов приводит к поглощению из воды не только взвешенных, но и растворенных загрязнений (Лисицын, 2004). В результате в осадках увеличивается количество тонкодисперсных фракций и резко возрастают концентрации АУВ (ст. 24, 24-к) как в расчете на сухой осадок, так и в составе ОВ (5,5–23,9%). Следовательно, в этой части фильтра находится депоцентр лавинной седиментации устьевой области р. Волги. В илистых

осадках содержание  $C_{орг}$  возрастает в большей степени, чем АУВ, что может быть обусловлено поступлением, кроме УВ, других органических соединений, так как трансформация нефтяных УВ может способствовать образованию смол и асфальтенов.

Этот вывод подтверждает также состав алканов. Во всех пробах преобладают высокомолекулярные гомологи, так как они обладают большой способностью к гидрофобному связыванию на границе раздела фаз вода-взвесь по сравнению с низкомолекулярными (Немировская, 2004). В рукавах дельты в отдельных случаях обнаружены трансформированные нефтяные УВ (ст. 24-к и 29). Для алканов здесь характерны пониженные величины индекса нечетности в высокомолекулярной области спектра ( $CPI = 1,17-1,58$ ) и доминирование фитана над пристанном:  $Pr/Pf = 0,35-0,87$  (пристан имеет преимущественно биогенное происхождение).

Практически во всех пробах ДО в низкомолекулярной области спектра наблюдается максимум при  $n-C_{17}$  характерный для алканов фитопланктона, что было отмечено и ранее (Немировская, 2004; Bouloubassi, Saliot, 1993). Обусловлено это, скорее всего, тем, что в ДО нефтяные УВ фиксируются в том случае, когда скорость осаждения превышает скорость трансформации. По этой же причине в большинстве проб распределение алканов бимодально, и АУВ имеют смешанный автохтонно-аллохтонный генезис. Наличие горба нафтено-ароматических в области  $C_{22}-C_{28}$  также может свидетельствовать о влиянии выветренных нефтяных УВ. Считается, что горб в высокомолекулярной области в концентрациях, превышающих 10 мкг/г, обусловлен постоянными нефтяными поступлениями, а в низкомолекулярной области – трансформацией природных автохтонных соединений (Tolosa et al., 2004; Bouloubassi, Saliot, 1993). В частности, в районе Баку при суммарных концентрациях  $n$ -алканов в осадках 15–17 мкг/г содержание нафтено-ароматического горба достигало 1300-1500 мкг/г (Tolosa et al., 2004).

В песчано-илистых отложениях периферийных участков дельты Волги (ст. 7, 10, 15, 19) также происходит увеличение роли биогенных компонентов. Повышенная жизнедеятельность планктона во внешней (биологической) части маргинального фильтра (Лисицын, 2001) (при солености 2,1–6,6 ‰) приводит к росту в составе алканов планктоногенных гомологов. Здесь отмечалось увеличение содержания  $C_{орг}$  от песчаных осадков (ст. 7 – 0,106%) к илистым осадкам (ст. 19, до 1,55%), но практически не возникает изменение концентраций АУВ (соответственно 93 и 114 мкг/г). Обусловлено это тем, что при доминирующей роли биогенного фактора в процессах осадконакопления сложные липиды фитопланктона, составляющие основную часть липидов первичных продуцентов, не успевают разложиться при переходе из поверхностных вод в

глубинные. При этом в составе липидов осадков возрастает роль полярных соединений и снижается содержание АУВ (Немировская, 2004).

Концентрации ПАУ, согласно полученным нами данным (табл. 4.9), в зависимости от района исследования и литологического типа осадков изменялись в интервале от 3 до 3258 нг/г сухой массы. Различие в источниках поступления УВ (нефтяных, пирогенных и биогенных), а также сложность седиментационных процессов на мелководье приводит к отсутствию корреляционных связей между распределением в осадках АУВ и ПАУ:  $r(\text{АУВ-ПАУ}) = 0,03$ . Однако так же, как и АУВ, наиболее высокие концентрации ПАУ в поверхностном слое присущи тонкодисперсным осадкам в рукавах дельты (154 и 1057 нг/г в поверхностном слое осадков на ст. 3 и 4, соответственно; и 3259 нг/г в слое 5–10 см на ст. 4). На мористых станциях содержание ПАУ резко снижается: в песчаных осадках (ст. 7–15) 3–12 нг/г, в илистом осадке (ст. 19) – 76 нг/г.

При поступлении нефтяных полиаренов в больших количествах или при их активной трансформации в диагенетических процессах соотношение фенантрен /антрацен (Ф/АН) обычно больше 10 (Tolosa et al., 2004). Согласно полученным данным, только на ст. 4 отношение Ф/АН оказалось  $>1$ , что может свидетельствовать в пользу пирогенной природы ПАУ в этом районе. Кроме того, антропогенные ПАУ, представленные преимущественно продуктами высокотемпературного пиролиза органического сырья – периконденсированные (пирен, бенз(а)пирен, бензперилен и т.д.), преобладают над ПАУ, которые образуются в природных процессах: фенантрены, хризены, пицены (Page et al., 1999). Поэтому для определения степени влияния пирогенных источников также было использовано соотношение таких «антропогенных» к «природным» ПАУ, как  $(\text{пирен} + \text{бенз(а)пирен})/(\text{фенантрен} + \text{хризен})$  (Немировская, 2004). Это отношение в поверхностных осадках дельты Волги, как правило, было больше 1, достигая в отдельных случаях значений 10–11,5 (табл. 4.9). На мористых станциях (ст. 7–15) это отношение уменьшается до значений 0,3–0,5 за счет выпадения пирена. Следующий цикл исследований содержания УВ в дельте р. Волги был осуществлен в 2009–2010 гг. Результаты анализов в 2009 г. представлены в табл. 4.10.

Согласно полученным данным, содержание  $C_{\text{орг}}$  в песчаных осадках изменялось в интервале: 0,006–0,499 %. В осадках станций 6, 21, 22 и 24, где доля мелкого алеврита (фракция 0,05–0,01 %) повышается до 14–19%, концентрации  $C_{\text{орг}}$  увеличиваются до 1,192–1,348 %. Поэтому средние концентрации  $C_{\text{орг}}$  и УВ для всего массива данных составили 0,35% и 18 мкг/г, для условно песчаных осадков – 0,13% и 15 мкг/г, а для заиленных песков – 0,96% и 26 мкг/г, соответственно. Следовательно, содержание органических соединений в песчаных значительно ниже, чем в илистых осадках.

Таблица 4.10

Содержание  $C_{орг}$  и АУВ в поверхностном слое донных осадков (2009 г.)

Станция	Местоположение	Координаты		Тип грунта	$C_{орг}$ , %	Влажность, %	УВ, мкг/г	УВ, % от $C_{орг}$	ПАУ, нг/г
		с.ш.	в.д.						
3	Рукав Ахтуба (с. Джанай)	46° 2480'	48° 1654'	Илистый песок с ракушей	0,245	23,2	33,1	1,08	12
7	Старобелинский банк	45° 5782'	48° 5052'	Илистый песок	0,359	20,0	20,2	0,44	2
6	Протока Желтая (3км от Старобелинского банка)	45° 5702'	48° 4478'	Черный жидкий ил	0,499	33,5	2,0	0,03	н/о
9	Белинский банк (слева от фарватера)	45° 4941'	48° 5088'	Темный илистый песок	0,029	20,9	2,0	0,55	н/о
11	Рукав Камызяк (Табола)	46° 0897'	48° 0316'	Мелкий светлый песок с обломками ракуши	0,012	18,7	16,1	10,71	н/о
12	Рукав Камызяк (с. Верхнекалиновский)	46° 0207'	48° 0609'	Песчаный ил с суглинком	0,150	26,8	9,8	0,52	н/о
14	Рытый канал (русло)	45° 4189'	48° 1621'	Мелкий промытый песок	0,018	17,8	2,0	0,89	« »
15	3 км выше от ст.14, в протоке	45° 4323'	48° 1565'	Темный илистый песок	0,091	25,6	9,7	0,85	« »
16	Рукав Старая Волга (перекат Чаганский)	46° 1141'	47° 5695'	Мелкий промытый песок	0,011	18,9	2,1	1,45	« »
19	Гандуринский банк (5 км от выхода в море), русло	45° 4091'	47° 5955'	Суглинок с мелким песком	0,006	19,7	25,3	33,81	« »
20	Гандуринский банк (в лагуне, в зарослях)	45° 4028'	47° 5925'	Мелкий песок	0,155	28,1	19,0	1,00	29
21	Гандуринский банк, в чистой воде	45° 4028'	47° 5925'	Заиленный песок	1,348	54,5	43,0	0,26	29
22	Залив слева от ст. 19	45° 4060'	48° 0029'	Заиленный песок	1,192	44,1	28,1	0,19	252
23	Протока слева от ст. 19	45° 4060'	48° 0029'	Песок с суглинком	0,38	32,7	23,0	0,47	120
24	7 км ниже от ст. 19 (русло)	45° 3794'	48° 0042'	Темная глина	0,81	35,4	29,2	0,29	24

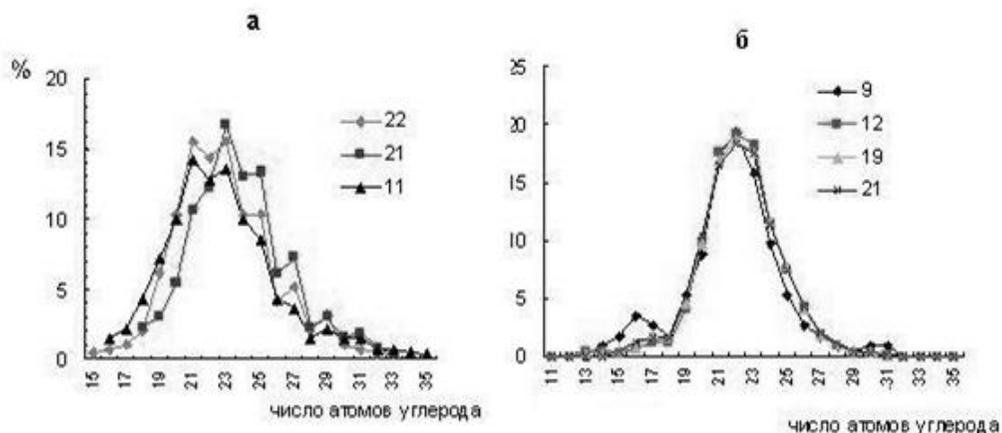
В 2010 г. в дельте Волги преобладали песчаные отложения с содержанием АУВ от 13,4 до 54,5 (в среднем 27) мкг/г и от 0,65 до 64,7 (в среднем 9)% в составе  $C_{орг}$ . Максимальная доля АУВ в составе  $C_{орг}$  установлена в рукаве Бахтемир, где она составила 41,2 и 64,7%, а в рукаве Камызяк, как и ранее, 10%.

В исследуемом районе существует корреляция между влажностью ДО и содержанием в них  $C_{орг}$  ( $r = 0,96$ ). Величина корреляции полностью совпадала с их значением в донных осадках, отобранных в 2003 и в 2004 гг. (Немировская, Бреховских, 2008). Коэффициенты корреляции между распределением влажности,  $C_{орг}$ , АУВ ниже:  $r$  (Вл-АУВ) = 0,63;  $r$  ( $C_{орг}$ -АУВ) = 0,4. Для АУВ гранулометрический контролирующий фактор исчезает в зоне лавинной седиментации, в области смешения вод, имеющих разную минерализацию, и в ареалах массивов поступления нефтепродуктов (Немировская, 2004). Видимо, поэтому на станциях 6 и 21 при изменении концентраций  $C_{орг}$  в 2,7 раз, содержание АУВ увеличивалось в 21,5 раз (табл. 4.10). В заиленных осадках их доля в составе  $C_{орг}$  колебалась от 0,03 до 0,29%, а в песчаных – от 0,22 до 33,8%, достигая максимума в Гандуринском банке (ст. 19), а в рук. Камызяк (ст. 11) – 10,7%. Нужно учесть, что в современных ДО содержание АУВ обычно не превышает 1% от  $C_{орг}$  (Немировская, 2004). В заиленных осадках, несмотря на более высокие концентрации АУВ в пересчете на сухую массу, доля в составе  $C_{орг}$  составляет всего 0,10–1,24%.

Песчаные ДО считаются загрязненными при превышении содержания АУВ 10 мкг/г, а илистые – 100 мкг/г (Bouloubassi, Saliot, 1993; Tolosa et al., 2004). Полученные концентрации АУВ в донных осадках дельты на ст. 3 и 23 (табл. 4.10) сопоставимы с фоновым содержанием. В то же время при низком содержании АУВ состав алканов донных осадков имел плавное распределение гомологов (рис. 4.16), присущее нефтяным УВ. Такой состав алканов характерен для ДО дельты Волги (ст. 3, 7, 19).

Скорее всего, это обусловлено тем, что нефтяные, особенно низкомолекулярные соединения, довольно быстро разлагаются в воде, в том числе четные алканы, как показано в работах (Немировская, 2004; Wang, Fingas, 2003; Wu et al., 2001), и в осадках аккумулируются высокомолекулярные нечетные АУВ.

Концентрации ПАУ в 2009 г. изменялись в интервале 2–252 нг/г и в большинстве проб не превышали 100 нг/г (табл. 4.10). При этом также более высокое содержание установлено в илистых осадках (район Гандуринского банка). Именно здесь всегда отмечались повышенные концентрации ПАУ в воде (Катунин и др., 2010). Техногенным источником происхождения углеводородного загрязнения могут быть сточные воды Волго-Каспийского судоремонтного завода, а также сбросы с судов Волго-Каспийской флотилии.



**Рис. 4.16** Состав н-алканов ДО в дельте р. Волги: а – 2009 г. (ст. 22 и 21-Гандуринский банк, ст. 11 – рукав Камызяк); б – 2010 г. (ст. 9 - вход в рукав Бузан, ст. 12 - Белинский канал, 7-я Огневка, ст. 19 – справа от Рытого канала, ст.21 - рук. Камызяк, пос. Верхнекалиновский)

В районах с постоянными поступлениями ЗВ нижний порог концентраций полиаренов зачастую превышает 100, а верхний – 4000 нг/г (Tolosa et al., 2004). Обычно концентрации ПАУ увеличиваются в зимний период из-за большей загрязненности атмосферы (Немировская, 2004), так как основной их источник – продукты горения. Поэтому, несмотря на то, что ПАУ – более устойчивые соединения к действию микроорганизмов по сравнению с алканами, согласно модельным экспериментам в поверхностных водах скорость разложения наиболее канцерогенного полиарена – бенз(а)пирена составляет 53%, а на глубине 30 см – 5,6% в час от исходного количества (Израэль и др., 1993). Все эти процессы приводят к тому, что бенз(а)пирен в составе ПАУ относится к минорным компонентам.

К доминирующим в составе ПАУ относится пирен, на долю которого приходится от 10 до 34% суммы. В районах с непосредственными антропогенными поступлениями в процессах горения образуются периконденсированные полиарены (Ровинский и др., 1988). Низкие значения отношения флуорантен/пирен (<1) маркируют поступление свежих пирогенных ПАУ. Со временем при разложении полиаренов увеличивается доля более стабильного гомолога флуорантена. Кроме того, в ДО повышена доля фенантрена и перилена, имеющих природное происхождение. В относительно чистых районах фенантрен образуется при трансформации ОВ в процессах диагенеза в осадках, богатых гумусом (репер гумусоаккумулятивного процесса) или при дегидрировании стероидов микроорганизмами (Ровинский и др., 1988;

Bouloubassi, Saliot, 1993). В акваториях, где отсутствуют непосредственные атропогенные поступления, доля фенантрена может достигать 60% в составе ПАУ (Wang, Fingas, 2003). При значениях отношения нафталин/фенантрен  $<1$  непосредственные нефтяные поступления отсутствуют (Tolosa et al., 2004). Нафталин – один из наиболее лабильных ПАУ, который легко разлагается в водной толще, поэтому он обнаружен только на отдельных станциях.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что состав УВ в ДО дельты р. Волги и в зоне гидрофронта Северного Каспия претерпевает закономерные изменения за счет трансформации и выпадения как антропогенных, так и природных соединений. В целом, обобщение данных, полученных в 2003–2010 гг., подтверждает определенную барьерную роль дельты р. Волги и зоны смешения, которые действительно препятствуют проникновению в открытое море УВ антропогенного происхождения, выносимых волжским стоком. Поэтому, хотя наиболее токсичный из ПАУ – бенз(а)пирен – встречается на устьевом взморье и зоне лавинной седиментации в значительных концентрациях (до 12,2% от суммы ПАУ), его вклад в общее содержание ПАУ в приглубой зоне уже незначителен (в среднем, около 0,08%).

В период 2003–2010 гг. были изучены все три области маргинального фильтра р. Волги: гравитационная, расположенная в дельте реки, физико-химическая – зона лавинной седиментации, характеризующаяся наиболее высокими концентрациями УВ в ДО, и биологическая, где маркеры в наибольшей степени указывают на природный генезис УВ в донных осадках.

Результатом этих процессов, на наш взгляд, является более низкая загрязненность северной части Каспийского моря по сравнению с другими его районами, что отмечается и другими исследователями (Winkels et al., 1998; Dumont, 1998).

## ГЛАВА 5. МИГРАЦИЯ РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ В ДЕЛЬТОВЫХ ВОДОТОКАХ

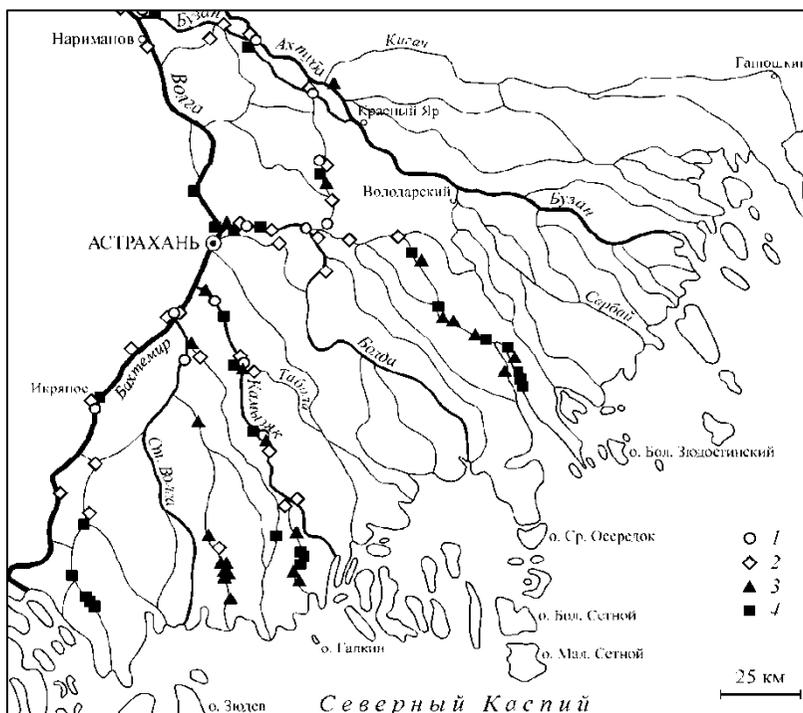
Для устьевых областей рек с обширными дельтами, ярким представителем которых является р. Волга, немаловажную роль в формировании химического состава вод на речной границе зоны смешения играют внутриводоемные процессы в дельтовых водотоках, поскольку в силу значительной общей протяженности, резкого снижения скоростей течения и обилия водной биоты, в том числе высшей водной растительности, в них, также как и в собственно зоне смешения речных и морских вод, происходит трансформация стока растворенных веществ.

В настоящей главе проанализированы закономерности миграции растворенных форм компонентов основного солевого состава, биогенных элементов и микроэлементов в русловых системах рукавов дельты Волги (Савенко и др., 2011, 2016). Для выявления процессов, контролирующих миграцию биогенных элементов, содержание которых существенно влияет на биологическую продуктивность, дополнительно определялись видовой состав и биомасса фитопланктона. Комплексные исследования дельтовых водотоков проводились в августе 2007–2010 гг., в период наибольшей интенсивности внутриводоемных процессов, и охватывали русловые системы рукавов Бахтемир, Старая Волга, Камызяк, Болда и Бузан дельты Волги, а также низовье Ахтубы. Расположение станций отбора проб показано на рис. 5.1.

Пробы воды отбирали из поверхностного слоя пластиковым батометром. Сразу после этого выполняли их фильтрацию и консервацию: для анализа содержания компонентов основного солевого состава пробы фильтровали через плотный бумажный фильтр; для анализа содержания биогенных элементов после фильтрации через плотный бумажный фильтр в полиэтиленовые емкости добавляли небольшое количество хлороформа; для анализа содержания микроэлементов растворы отфильтровывали через мембранный фильтр 0,45 мкм в полипропиленовые флаконы с предварительно внесенными туда аликвотами 5 N азотной кислоты марки «ос. ч». При аналитических определениях использовали методы объемного титрования (Alk, Cl меркуриметрически), капиллярного электрофореза (SO<sub>4</sub>), спектрофотометрии (P, Si)<sup>1</sup> и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (Na, K, Mg, Ca, микроэлементы).

---

<sup>1</sup> Содержание растворенных форм минерального фосфора и кремния анализировали с добавлением соответственно молибдата аммония с аскорбиновой кислотой и молибдата аммония с солью Мора (Лурье, 1971). Концентрацию общего (минерального и органического) растворенного фосфора определяли по той же методике, что и минерального, но с предварительным восстановлением органического вещества персульфатом калия при кипячении в течение 1,5 ч.



**Рис. 5.1** Расположение станций отбора проб воды и фитопланктона в дельте Волги: 1 – 2007 г., 2 – 2008 г., 3 – 2009 г., 4 – 2010 г.

Пробы фитопланктона объемом 500 мл также отбирали из поверхностного слоя пластиковым батометром и фиксировали добавлением 25 мл 40% формалина. Перед исследованием пробы сгущали с помощью вакуумной фильтрации через ядерные фильтры с диаметром пор 1 мкм. Таксоны определяли с помощью светового микроскопа с 63- и 280-кратным увеличением. Подсчет клеток выполняли на линионированном стекле в объеме выборки 0,1 мл. Мелкие формы водорослей подсчитывали в камере Горяева. В каждой из проб подсчитывалось не менее 100 экземпляров массовых видов и не менее 600 клеток всех встреченных видов (Федоров, 1979; Федоров, Капков, 2006).

### **5.1 Основной солевой состав и биогенные элементы**

Смешение речных вод с морской водой на всех станциях отбора проб, включая расположенные в непосредственной близости к морскому краю дельты, в периоды съемок не происходило: распределение хлоридов в дельтовых водотоках в 2007–2010 гг. было однородным при концентрациях соответственно 35,7–37,0, 28,7–29,7, 25,3–27,0 и 27,9–31,0 мг/л (табл. 5.1).

Таблица 5.1

**Минерализация (М) и концентрации растворенных форм компонентов основного солевого состава и биогенных элементов в водотоках дельты Волги и низовье Ахтубы в 2007–2010 гг.**

Объект	М, мг/л	Концентрации в растворе, мг/л									
		Cl	SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub>	Na	K	Mg	Ca	P <sub>мин</sub>	Si	
<b>2007 г.</b>											
Дельта Волги (n = 10)	среднее*	274	36,2	46,2	116,8	15,6	2,52	11,0	45,6	0,026	1,66
	минимум	271	35,7	44,8	115,9	15,2	2,37	10,7	43,5	0,016	1,38
	максимум	280	37,0	47,9	117,1	16,3	2,68	11,6	48,5	0,049	2,19
Низовье Ахтубы**		272	35,7	54,9	108,6	15,5	1,81	11,4	43,8	0,082	3,01
<b>2008 г.</b>											
Дельта Волги (n = 20)	среднее*	299	29,3	60,0	130,2	15,1	2,81	11,6	49,3	0,035	2,81
	минимум	273	28,7	50,5	116,2	13,5	2,56	10,5	46,3	0,008	2,39
	максимум	328	29,7	69,9	146,4	17,9	3,15	13,2	53,2	0,060	3,20
Низовье Ахтубы**		331	33,6	84,4	117,7	21,8	3,49	16,0	53,7	0,086	1,96
<b>2009 г.</b>											
Дельта Волги (n = 26)	среднее*	338	26,2	72,0	150,9	20,4	3,09	11,4	53,4	0,030	2,56
	минимум	324	25,3	65,1	144,0	17,6	2,83	10,6	49,3	0,004	2,40
	максимум	354	27,0	78,9	162,9	26,0	3,61	12,7	58,6	0,064	3,31
Низовье Ахтубы**		331	34,4	82,3	122,0	27,6	1,75	10,8	51,7	0,088	4,17
<b>2010 г.</b>											
Дельта Волги (n = 30)	среднее*	300	29,7	63,5	126,2	15,2	2,89	11,8	50,2	0,016	1,69
	минимум	287	27,9	59,6	117,1	13,6	2,75	10,8	46,6	0,001	1,11
	максимум	317	31,0	68,0	136,6	16,6	3,09	12,6	54,1	0,058	2,83

Примечания: \*среднегеометрические значения

\*\*курсивом отмечены значимые отклонения от диапазона концентраций в дельте Волги

Минерализация вод в русловых системах дельты Волги в 2007–2010 гг. находилась в интервалах 271–280, 273–328, 324–354 и 287–317 мг/л при среднегеометрических величинах 274, 299, 338 и 300 мг/л. Существенные отклонения содержания главных ионов от типичных значений для дельтовых водотоков отмечались только в низовье Ахтубы (табл. 5.1), что, по-видимому, связано со спецификой трансформации химического состава ее вод после отделения от русла Волги. Различия концентраций макрокомпонентов в водах Ахтубы и дельтовых рукавах носят изменчивый в многолетнем плане характер, что указывает на преобладание влияния кратковременных факторов формирования ионного стока (гидрометеорологические условия) над долговременными (состав донных отложений и слагающих речную долину горных пород и почв).

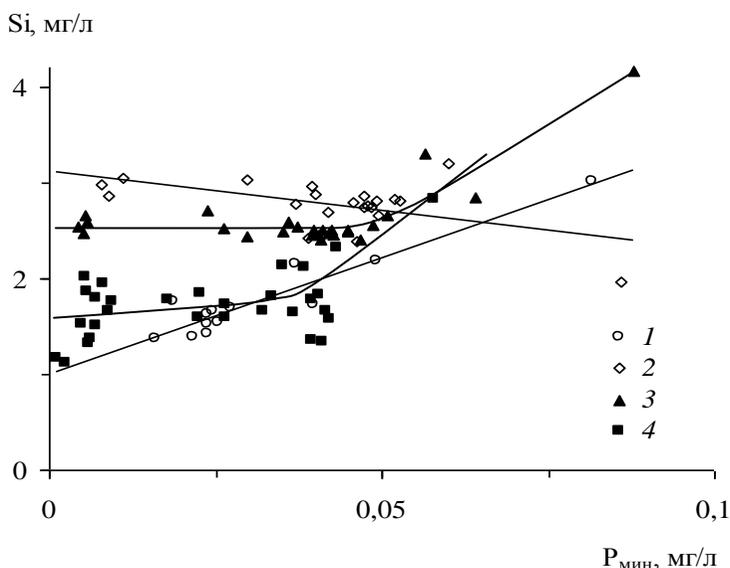
Концентрации растворенных форм минерального фосфора ( $P_{\text{мин}}$ ) и кремния в дельтовых водотоках изменялись в широких пределах (табл. 5.1), составляя в среднем соответственно 26,2, 35,4, 29,5 и 16,1 мкг Р/л и 1,66, 2,81, 2,56 и 1,69 мг Si/л во время съемок 2007–2010 гг. Это по порядку величин совпадает со среднегодовыми концентрациями биогенных элементов в вершине дельты: 17,5 мкг Р/л и 2,61 мг Si/л согласно обобщению данных режимных наблюдений в створе с. Верхнее Лебяжье за 1934–1977 гг. (Леонов, Дубинин, 2001). В низовье Ахтубы содержание минерального фосфора во все годы превышало максимальные концентрации в дельтовых рукавах, тогда как содержание кремния отличалось от наблюдаемых в дельте концентраций как в большую, так и в меньшую сторону.

Между содержанием растворенных фосфатов и кремния наблюдается четко выраженная зависимость (рис. 5.2), форма которой в разные годы существенно различалась, хотя съемки проводились в один календарный период. Так, в 2007 г. с увеличением содержания растворенного минерального фосфора концентрация кремния резко возрастала, тогда как в 2008 г., напротив, отмечалась тенденция к ее снижению. Значения параметров  $a$  и  $b$  в уравнении связи

$$[\text{Si}, \text{мг/л}] = a[P_{\text{мин}}, \text{мг/л}] + b$$

были равны соответственно 24,1 и 1,01 в 2007 г. и –8,2 и 3,12 в 2008 г. В 2009 и 2010 гг. зависимость имела более сложную форму, состоящую из двух линейных участков. В 2009 г. при концентрациях фосфатов от 4 до 45 мкг Р/л содержание кремния оставалось постоянным и равным ~2,5 мг/л, тогда как дальнейшее увеличение концентрации растворенного минерального фосфора до 88 мкг Р/л сопровождалось ростом содержания кремния до 4,2 мг/л. Параметры  $a$  и  $b$  для этого участка зависимости составили 37,9 и 0,78. В 2010 г. при концентрациях фосфатов от 1 до

42 мкг Р/л происходило плавное возрастание содержания кремния с параметрами  $a$  и  $b$  соответственно 4,1 и 1,57, после чего угол наклона данной зависимости резко увеличивался, и при концентрации минерального фосфора 58 мкг Р/л отношение  $Si/P_{мин}$  было равным ~50.



**Рис. 5.2** Зависимость между концентрациями растворенных форм минерального фосфора и кремния в водотоках дельты Волги: 1 – 2007 г., 2 – 2008 г., 3 – 2009 г., 4 – 2010 г.

По данным 2010 г. также установлено, что с ростом содержания общего растворенного фосфора ( $P_{общ}$ ) нелинейно увеличивается доля его минеральной составляющей (рис. 5.3):

$$\lg(P_{мин}/P_{орг}) = 30,6[P_{общ}, \text{мг/л}] - 0,63, \quad r = 0,68,$$

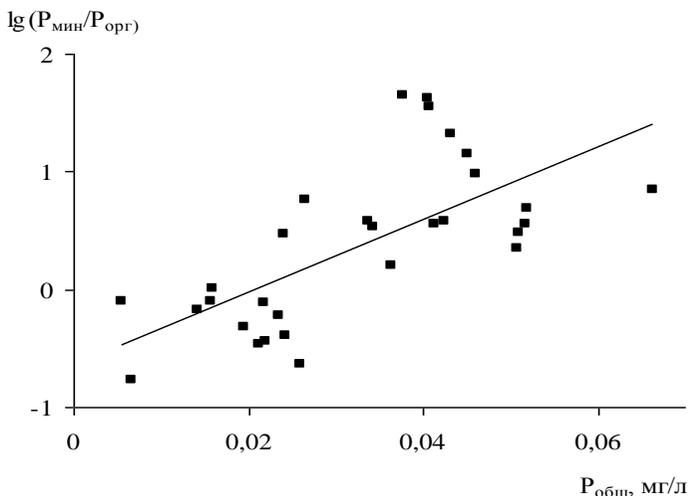
где  $P_{орг}$  – растворенный органический фосфор.

Это указывает на превышение скорости регенерации фосфатов в ходе деструкционных процессов над интенсивностью их ассимиляции при продуцировании органического вещества.

Поскольку рециклинг фосфатов осуществляется достаточно быстро, можно предположить, что изменение формы зависимости

$$[Si] = a[P_{мин}] + b$$

контролируется интенсивностью биологического потребления кремния, скорость реминерализации которого, как известно, меньше, чем фосфатов. Данное предположение подтверждается характером межгодовых вариаций биомассы разных групп фитопланктона в водах дельты Волги.



**Рис. 5.3** Зависимость логарифма отношения  $P_{\text{мин}}/P_{\text{орг}}$  от концентрации общего растворенного фосфора в водотоках дельты Волги в 2010 г.

Несмотря на то, что распределение биомассы фитопланктона в дельтовых водотоках отличалось крайней неоднородностью, основу ее структуры на всех станциях составляли накапливающие кремний диатомовые водоросли, о чем свидетельствует существование общей для съемок 2007–2010 гг. зависимости между этими величинами (рис. 5.4), описывающейся уравнением:

$$B_{\text{диатом}} = 0,9855B_{\text{общ}} - 0,077, \quad r = 0,999,$$

где  $B_{\text{диатом}}$  и  $B_{\text{общ}}$  – соответственно биомасса диатомовых и общая биомасса фитопланктона, мг/л.

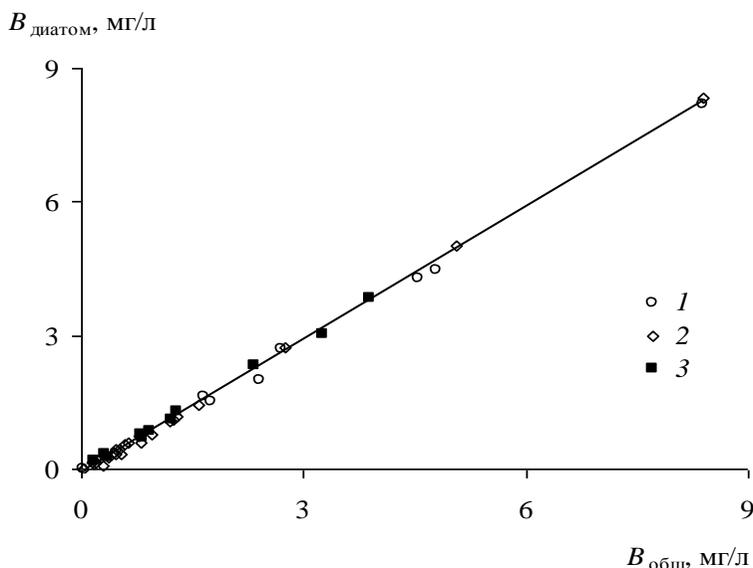
Это позволяет использовать в качестве репрезентативных показателей продуктивности дельтовой альгофлоры средние значения биомассы фитопланктона и его отдельных групп для каждой съемки (табл. 5.2), при этом средняя доля диатомовых водорослей в общей биомассе была постоянной и равной 0,93–0,95.

Согласно приведенным в табл. 5.2 данным, наиболее обильная вегетация диатомовых наблюдалась в августе 2007 г., что повлекло за собой возникновение тесной положительной корреляции ( $r = 0,94$ ) между растворенными формами минерального фосфора и кремния во всем диапазоне их концентраций.

В августе 2008 г. фитопланктон находился в угнетенном состоянии, в результате чего биомасса диатомовых была почти в 2,5 раза ниже по сравнению с предыдущим годом. Потребление кремния при этом, по-видимому, снизилось до величин, сопоставимых со скоростью его реминерализации, поскольку с ростом концентрации фосфатов содержание

кремния в растворе не возрастало, а, наоборот, имело тенденцию к уменьшению.

В 2010 г. развитие мелкоклеточных водорослей также было подавлено, однако биомасса диатомовых по сравнению с 2008 г. несколько увеличилась, что вновь вызвало появление прямой зависимости между содержанием растворенных фосфатов и кремния, угол наклона которой в основном интервале концентраций был примерно в 6 раз меньше, чем в 2007 г.



**Рис. 5.4** Зависимость между величинами общей биомассы фитопланктона и биомассы диатомовых водорослей в водотоках дельты Волги: 1 – 2007 г., 2 – 2008 г., 3 – 2010 г.

**Таблица 5.2**

**Вариации средней биомассы разных групп фитопланктона в водотоках дельты Волги в 2007–2010 гг.**

Год	Средняя биомасса, мг/л					Доля диатомовых в общей биомассе
	общая	диатомовые	сине-зеленые	зеленые	динофитовые	
2007	2,945	2,770	0,114	0,049	0,011	0,94
2008	1,221	1,135	0,075	0,006	0,006	0,93
2010	1,403	1,333	0,065	0,005	–	0,95

На основании полученных данных можно утверждать, что ведущую роль в трансформации стока растворенных форм минерального фосфора и кремния в дельтовых водотоках играют процессы ассимиляции водной

биотой и регенерации при разложении органического вещества. Максимальная продуктивность фитопланктона, основная часть биомассы которого сформирована диатомовыми водорослями, помимо фосфора, в значительных количествах потребляющими кремний, характеризуется сильными межгодовыми вариациями, что предопределяет межгодовую изменчивость концентраций биогенных элементов.

## 5.2 Микроэлементы

Распределение растворенных форм микроэлементов в русловых системах рукавов дельты Волги, также как и компонентов основного солевого состава, характеризуется пространственной однородностью: концентрации элементов всех групп изменялись в довольно узких интервалах значений, за пределы которых в отдельных случаях выходило содержание в низовье Ахтубы (табл. 5.3–5.7).

Таблица 5.3

**Концентрации растворенных форм редких щелочных и щелочноземельных элементов в водотоках дельты Волги и низовье Ахтубы в 2007–2010 гг.**

Объект		Концентрации в растворе, мкг/л				
		Li	Rb	Cs	Sr	Ba
<b>2007 г.</b>						
Дельта Волги (n = 10)	среднее*	4,09	0,92	0,0018	411	28,0
	минимум	3,74	0,89	0,0014	405	27,1
	максимум	4,31	1,00	0,0025	421	30,3
Низовье Ахтубы**		3,90	<i>0,81</i>	0,0022	399	24,3
<b>2008 г.</b>						
Дельта Волги (n = 20)	среднее*	–	1,01	0,0017	431	28,1
	минимум	–	0,94	0,0009	418	25,8
	максимум	–	1,14	0,0027	455	30,3
Низовье Ахтубы**		–	1,03	<i>0,0006</i>	497	26,3
<b>2009 г.</b>						
Дельта Волги (n = 26)	среднее*	4,85	1,16	0,0022	530	30,2
	минимум	4,31	1,05	0,0012	512	28,8
	максимум	5,55	1,29	0,0039	550	33,2
Низовье Ахтубы**		5,24	<i>0,90</i>	0,0021	550	24,9
<b>2010 г.</b>						
Дельта Волги (n = 30)	среднее*	–	1,16	0,0021	485	28,5
	минимум	–	1,09	0,0015	468	25,8
	максимум	–	1,23	0,0028	514	35,9

Примечание. Здесь и в табл. 5.4–5.7: \* Среднегеометрические значения; \*\* курсивом отмечены значимые отклонения от диапазона концентраций в дельте Волги.

Таблица 5.4

Концентрации растворенных форм тяжелых металлов в водотоках дельты Волги и низовье Ахтубы в 2007–2010 гг.

Объект		Концентрации в растворе										
		Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Cd	Ag	Tl	Sb
		мкг/л							нг/л			
<b>2007 г.</b>												
Дельта Волги (n = 10)	среднее*	2,85	35,1	0,087	1,50	1,67	6,79	0,093	16,7	1,36	11,8	92,3
	минимум	2,14	20,2	0,070	1,38	1,61	6,00	0,071	10,4	1,06	9,8	88,9
	максимум	3,79	52,7	0,113	1,59	1,73	7,58	0,118	24,7	1,69	13,7	96,6
Низовье Ахтубы**		6,55	47,2	0,145	1,61	1,57	7,45	0,119	16,4	1,14	10,4	84,1
<b>2008 г.</b>												
Дельта Волги (n = 20)	среднее*	3,31	27,4	0,073	1,49	1,63	5,94	0,112	21,6	–	–	86,6
	минимум	2,01	17,7	0,052	1,36	1,38	3,94	0,065	10,8	–	–	78,7
	максимум	6,55	43,8	0,103	1,64	1,86	6,90	0,148	36,3	–	–	94,5
Низовье Ахтубы**		6,93	19,4	0,103	1,41	1,40	4,35	0,117	8,5	–	–	77,5
<b>2009 г.</b>												
Дельта Волги (n = 26)	среднее*	2,58	45,3	0,080	1,45	1,61	3,79	0,090	16,5	–	–	–
	минимум	1,41	27,0	0,056	1,27	1,21	2,62	0,051	8,0	–	–	–
	максимум	5,95	63,6	0,111	1,70	1,90	5,43	0,147	29,0	–	–	–
Низовье Ахтубы**		5,96	34,2	0,117	1,32	1,39	3,13	0,092	10,6	–	–	–
<b>2010 г.</b>												
Дельта Волги (n = 30)	среднее*	2,89	36,5	0,098	1,40	1,77	8,07	0,144	24,3	–	–	100,4
	минимум	1,48	20,7	0,072	1,19	1,33	5,35	0,084	15,2	–	–	89,7
	максимум	6,09	52,3	0,119	1,56	2,17	10,3	0,221	36,2	–	–	117,5

Таблица 5.5

**Концентрации растворенных форм элементов-гидролизатов в водотоках дельты Волги и низовье Ахтубы  
в 2007–2010 гг.**

Объект		Концентрации в растворе								
		Al	Ga	Sc	Y	Ti	Zr	Hf	Th	U
		мкг/л	нг/л			мкг/л	нг/л			
<b>2007 г.</b>										
Дельта Волги (n = 10)	среднее*	21,8	8,4	310	38,2	0,93	43,0	3,07	2,55	777
	минимум	17,6	6,0	267	29,9	0,77	35,8	2,60	2,22	760
	максимум	27,0	13,4	374	54,8	1,16	57,0	3,63	3,07	813
Низовье Ахтубы**		30,7	12,8	505	49,3	1,10	19,8	3,31	1,68	682
<b>2008 г.</b>										
Дельта Волги (n = 20)	среднее*	16,8	9,6	–	39,6	0,89	57,3	3,76	2,81	743
	минимум	9,5	6,5	–	33,5	0,65	42,0	2,46	2,05	702
	максимум	27,1	12,6	–	46,5	1,13	72,4	4,63	3,94	783
Низовье Ахтубы**		12,3	5,9	–	17,3	0,76	38,4	2,86	1,27	566
<b>2009 г.</b>										
Дельта Волги (n = 26)	среднее*	20,9	11,1	301	43,7	0,96	57,2	3,67	3,70	799
	минимум	12,9	7,7	262	30,7	0,64	34,5	2,22	2,71	708
	максимум	30,7	13,9	343	55,3	1,28	69,2	5,33	4,56	860
Низовье Ахтубы**		21,2	8,1	511	38,2	0,83	39,7	3,23	4,08	674
<b>2010 г.</b>										
Дельта Волги (n = 30)	среднее*	19,6	13,8	–	–	1,01	53,2	–	3,12	634
	минимум	8,2	8,7	–	–	0,64	35,9	–	2,27	605
	максимум	35,1	17,1	–	–	1,34	70,9	–	4,71	663

Таблица 5.6

**Концентрации растворенных форм редкоземельных элементов в водотоках дельты Волги и низовье Ахтубы  
в 2007–2010 гг.**

Объект		Концентрации в растворе, нг/л													
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
<b>2007 г.</b>															
Дельта Волги (n = 10)	среднее*	34,9	75,8	10,7	42,8	8,4	4,2	7,8	1,0	6,2	1,1	4,1	0,61	4,4	0,54
	минимум	23,4	56,6	9,9	40,6	6,2	3,3	6,0	0,8	5,4	0,9	3,3	0,53	3,8	0,47
	максимум	46,3	89,2	11,6	47,9	10,6	4,8	9,9	1,2	7,3	1,4	4,9	0,68	5,4	0,60
Низовье Ахтубы**		42,5	90,2	11,3	45,5	9,5	4,9	9,6	0,9	7,8	1,1	3,8	0,56	4,1	0,52
<b>2008 г.</b>															
Дельта Волги (n = 20)	среднее*	30,9	60,1	7,9	32,7	6,5	4,0	7,0	1,0	6,2	1,2	4,0	0,62	4,2	0,63
	минимум	22,0	40,2	5,9	22,2	4,7	3,0	5,2	0,7	4,9	0,9	3,4	0,50	3,5	0,55
	максимум	42,5	78,1	9,9	42,8	9,5	4,9	9,3	1,2	7,5	1,5	4,8	0,71	4,7	0,74
Низовье Ахтубы**		20,4	40,4	4,0	17,4	6,2	3,2	5,5	0,7	4,1	0,8	3,5	0,45	3,5	0,50
<b>2009 г.</b>															
Дельта Волги (n = 26)	среднее*	36,2	72,4	9,1	35,1	7,5	3,6	8,1	1,0	6,4	1,3	4,0	0,58	4,3	0,64
	минимум	23,8	54,2	7,3	24,7	6,3	2,6	6,8	0,8	5,0	1,1	3,2	0,46	3,5	0,55
	максимум	56,1	88,2	11,1	42,8	10,4	4,3	9,7	1,2	7,4	1,6	4,8	0,69	5,1	0,73
Низовье Ахтубы**		35,2	73,7	9,0	39,2	7,4	3,0	9,0	1,0	6,6	1,3	3,6	0,52	3,5	0,61
<b>2010 г.</b>															
Дельта Волги (n = 30)	среднее*	28,4	53,4	6,7	28,7	6,1	3,4	6,6	–	5,6	1,0	3,5	0,54	3,9	0,58
	минимум	16,8	34,2	4,2	20,0	4,1	2,8	4,2	–	4,0	0,7	2,5	0,41	3,0	0,47
	максимум	46,2	83,6	9,8	41,3	9,4	4,2	9,8	–	7,5	1,4	4,7	0,65	5,1	0,69

Таблица 5.7

Концентрации растворенных форм аниогенных микроэлементов в водотоках дельты Волги и низовье Ахтубы в 2007–2010 гг.

Объект	Концентрации в растворе								
	B	V	Cr	Ge	As	Se	Mo	W	
	мкг/л			нг/л	мкг/л				
<b>2007 г.</b>									
Дельта Волги (n = 10)	среднее*	21,5	2,41	0,16	10,0	1,38	0,54	0,67	0,022
	минимум	19,7	2,31	0,13	8,4	1,30	0,40	0,61	0,020
	максимум	23,0	2,47	0,21	11,7	1,47	0,66	0,70	0,027
Низовье Ахтубы**		21,0	2,54	0,19	10,5	2,16	0,71	0,65	0,023
<b>2008 г.</b>									
Дельта Волги (n = 20)	среднее*	–	2,24	0,21	7,9	1,42	–	0,72	0,017
	минимум	–	2,02	0,15	5,4	1,33	–	0,68	0,011
	максимум	–	2,52	0,32	9,8	1,53	–	0,76	0,023
Низовье Ахтубы**		–	2,44	0,10	6,1	2,31	–	0,69	0,006
<b>2009 г.</b>									
Дельта Волги (n = 26)	среднее*	32,1	2,14	0,15	7,6	1,34	–	0,76	0,021
	минимум	27,8	1,82	0,09	5,2	1,25	–	0,73	0,016
	максимум	35,9	2,33	0,27	10,5	1,43	–	0,79	0,028
Низовье Ахтубы**		38,2	2,65	0,09	6,0	2,69	–	0,76	0,025
<b>2010 г.</b>									
Дельта Волги (n = 30)	среднее*	32,7	2,83	0,15	7,7	1,51	–	0,80	0,022
	минимум	28,2	2,40	0,11	5,7	1,34	–	0,77	0,018
	максимум	36,5	3,13	0,19	9,6	1,66	–	0,83	0,027

Средние концентрации лития, рубидия и цезия в дельтовых водотоках (4,09–4,85, 0,92–1,16 и 0,0017–0,0022 мкг/л) близко соответствовали таковым на речной границе зоны смешения волжских и каспийских вод, равным 3,88, 1,12 и 0,002 мкг/л по данным наблюдений 2004–2006 гг. (Савенко и др., 2014), но при этом существенно отличались от содержания в глобальном материковом стоке: 1,84, 1,63 и 0,011 мкг/л (Гордеев, 2012).

Содержание стронция в волжских водах почти на порядок выше, чем в стоке рек мира (60 мкг/л (Гордеев, 2012)), и составило 410–530 мкг/л на акватории дельты в 2001 (Моисеенко и др., 2005) и 2007–2010 гг. и 250–700 мкг/л на ее морском крае в 1996 и 2003–2006 гг. (Савенко и др., 2014).

Концентрация растворенного бария в дельте Волги (28,0–30,2 мкг/л) и на ее морской границе (28,8 мкг/л (Савенко и др., 2014)) в наименьшей степени подвержена межгодовым колебаниям и близка к содержанию в речном стоке (23,0 мкг/л (Гордеев, 2012)).

Концентрации тяжелых металлов в дельтовых рукавах по данным съемок 2007–2010 гг. сопоставимы с типичными значениями при выходе волжских вод на устьевое взморье и средними концентрациями в материковом стоке, за исключением цинка и серебра, для которых различие содержания в водах рек мира и Волги достигало порядка величины (табл. 5.8).

С результатами мониторинга микроэлементного состава водотоков дельты и прилегающей к ней части Нижней Волги наблюдается удовлетворительное соответствие по марганцу, никелю и меди, тогда как расхождение концентраций кобальта, цинка, свинца и кадмия составило 10, 9, 30 и 17 раз, что, возможно, связано с использованием нами более чувствительного метода анализа ICP-MS.

Таблица 5.8

**Сопоставление концентраций растворенных форм тяжелых металлов в водотоках дельты Волги с данными предыдущих исследований**

Элемент	Средние концентрации в растворе, мкг/л					
	реки мира (Гордеев, 2012)	дельта Волги				
		2007–2010 гг.	2004–2006 гг.* (Савенко и др., 2014)	1999–2003 гг. (Чуйко, Попова, 2004)	2001 г.** (Моисеенко и др., 2005)	1997 г.** (Бреховских и др., 1999)
Mn	10,0	2,6–3,3	4,0–16,2	3,1–6,0	28,5	2,3
Fe	66,0	27,4–45,3	13,0–18,1	–	–	–
Co	0,15	0,07–0,10	0,13–0,24	–	0,7	–
Ni	0,5	1,4–1,5	1,8–2,2	–	2,3	–
Cu	1,5	1,6–1,8	1,9–2,7	3,2–8,0	1,7	3,3
Zn	0,6	3,8–8,1	–	16,7–29,5	5,4	33,2
Pb	0,08	0,09–0,14	0,2–0,5	1,4–2,8	1,9	1,8
Cd	0,02	0,02	0,03–0,04	0,25–0,34	0,11	0,23
Ag	0,02	0,0014	0,005	–	–	–
Sb	0,07	0,09–0,10	0,11	–	–	–

Примечание. Здесь и в табл. 5.9, 5.10: \* Речная граница зоны смешения волжских и каспийских вод; \*\* Нижняя Волга, включая дельту

Содержание элементов-гидролизатов, включая редкоземельные элементы, в русловых системах дельты близко к их средним концентрациям на речной границе зоны смешения и в глобальном материковом стоке (табл. 5.9). Обращает внимание лишь на два порядка более высокое содержание скандия в волжских водах и обеднение их торием, что нуждается в подтверждении на более обширном материале.

**Таблица 5.9**

**Сопоставление концентраций растворенных форм элементов-гидролизатов в водотоках дельты Волги с данными предыдущих исследований**

Элемент	Средние концентрации в растворе, мкг/л		
	реки мира (Гордеев, 2012)	дельта Волги	
		2007–2010 гг.	2004–2006 гг.* (Савенко и др., 2014)
Al	32,0	16,8–21,8	6,2–9,3
Ga	0,030	0,008–0,014	0,008
Sc	0,004	0,30–0,31	0,49
Y	0,040	0,038–0,044	0,025
Ti	0,50	0,89–1,01	0,56–2,8
Zr	0,039	0,043–0,057	–
Hf	0,0059	0,0031–0,0038	–
Th	0,041	0,0026–0,0037	–
U	0,37	0,63–0,80	0,58
La	0,050	0,028–0,036	–
Ce	0,080	0,053–0,076	0,030–0,060
Pr	0,007	0,007–0,011	0,005–0,009
Nd	0,040	0,029–0,043	0,020–0,030
Sm	0,008	0,006–0,008	–
Eu	0,001	0,003–0,004	–
Gd	0,008	0,007–0,008	–
Tb	0,001	0,001	–
Dy	0,030	0,006	0,004–0,006
Ho	0,001	0,001	0,002–0,005
Er	0,004	0,004	0,005–0,013
Tm	0,001	0,0005–0,0006	0,0014–0,0021
Yb	0,017	0,004	0,007–0,011
Lu	0,001	0,0005–0,0006	0,0015–0,0026

Для анионогенных элементов наблюдается хорошая сходимость концентраций в дельте Волги по данным разных лет и содержания в речном стоке (табл. 5.10), что указывает на слабую пространственно-временную изменчивость их распределения. Существенные отличия от состава стока рек мира характерны только для селена и вольфрама.

Таким образом, результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод, что в водотоках дельты Волги значительной трансформации подвергается только сток биогенных элементов под влиянием продукционно-деструкционных процессов. Миграция ионов основного солевого состава и растворенных микроэлементов в дельтовых рукавах происходит без каких-либо существенных изменений, о чем

свидетельствует небольшая пространственная вариабельность концентраций элементов всех групп, кроме биогенных. Для всех изученных компонентов выявлена существенная межгодовая изменчивость концентраций в растворе, которая, наряду с продукционно-деструкционными процессами для биогенных элементов, является ведущим фактором формирования химического состава вод дельты Волги при выходе на устьевое взморье.

**Таблица 5.10**

**Сопоставление концентраций растворенных форм аниогенных микроэлементов в водотоках дельты Волги с данными предыдущих исследований**

Элемент	Средние концентрации в растворе, мкг/л			
	реки мира (Гордеев, 2012)	дельта Волги		
		2007–2010 гг.	2004–2006 гг.* (Савенко и др., 2014)	2001 г.** (Моисеенко и др., 2005)
B	10,2	21,5–32,7	17,7	–
V	0,71	2,14–2,83	2,35	2,29
Cr	0,70	0,15–0,21	–	0,58
Ge	0,0068	0,0076–0,010	–	–
As	0,62	1,34–1,51	1,97	1,66
Se	0,07	0,54	–	0,77
Mo	0,42	0,67–0,80	0,81	0,44
W	0,10	0,017–0,022	0,020	–

## ГЛАВА 6. ВЫСШАЯ ВОДНАЯ РАСТИТЕЛЬНОСТЬ В ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ И ОТМЕЛОЙ ЗОНЕ УСТЬЕВОГО ВЗМОРЬЯ

### 6.1 Зарастаемость мелководного взморья Волги

Высшая водная растительность (ВВР) имеет огромное значение для гидролого-морфологических процессов и динамики вод мелководного устьевого взморья Волги, особенно при низком уровне моря (-27,0 ~ -29,0 м БС). Надводная и подводная растительность активно способствует постоянному переформированию рельефа дна взморья. Растительность во многом определяет и отражает пространственно-временную активность руслового процесса, а также тип и характер отложения речных наносов. Роль мягкой растительности также проявляется в трансформации поля скоростей речных течений и демпфировании ветровых нагонов: глубина проникновения нагонов в дельту тем меньше, чем обильнее развита растительность (Егоров и др., 1980). Площадь мелководного устьевого взморья на 1997 г. составляла 9 095 км<sup>2</sup>. При хозяйственном освоении этих обширных мелководий особенно важно знать тенденции распространения высшей водной растительности в ближайшем будущем.

Наблюдения за зарастаемостью МУВ производились Астраханской зональной гидрометобсерваторией (АЗГМО, ныне Астраханский центр по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды – АЦГМС) с 1948 г.: видовой состав растительности за период с 1948 по 1960 гг. не изменялся. Первые авиаразведки были проведены КаспНИРХом в 1963 г. Видовой состав растительности при авиаразведке трудноразличим, определяются только тростник, лотос и ежеголовник.

Высшая водная растительность мелководного устьевого взморья р. Волги делится на надводную и подводную. Надводную растительность представляют воздушно-водные рогоз широколистный и узколистный, тростник обыкновенный (*Phragmites australis*), сусак зонтичный (*Butomus umbellatus*), лотос и ежеголовка ветвистая, и растения с плавающими листьями, такие как чилим (*Trapa natans*) и нимфейник. К подводной растительности относятся рдест гребенчатый (*Potamogeton pectinatus*), рдест пронзеннолистный (*P. perfoliatus*), валлиснерия (*Vallisneria spiralis*), резуха и уруть. Култучный (островной) район в основном занят плавающей и возвышающейся надводной растительностью, здесь много кувшинок, кубышек, нимфейника, чилима, рдеста, ближе к отмелям и островам растут ежеголовник (*Sparganium ramosum*), рогоз, тростник.

Преобладающее большинство растительности расположено на глубинах до 1,5–2,0 м и приурочено к отмирающей части мелководного

**ГЛАВА 6. ВЫСШАЯ ВОДНАЯ РАСТИТЕЛЬНОСТЬ В ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ И  
ОТМЕЛОЙ ЗОНЕ УСТЬЕВОГО ВЗМОРЬЯ**

устьевого взморья с небольшими глубинами (или положительными формами рельефа) и пониженными скоростями течений. Заросли растительности значительно уменьшают скорости стоковых течений, усиливая отложения наносов и создавая своеобразный подпор; особенно это относится к зарослям тростника. Не заросшие участки мелководного взморья являются путями стока, особенно сильные течения приурочены обычно к местам, которые на картах маркируются песчаными отложениями, эродированными (расчлененными) участками морского бара. Основные характеристики и условия произрастания высшей водной растительности приведены в табл. 6.1.

**Таблица 6.1  
Основные характеристики и условия произрастания ВВР на МУВ р. Волги  
(Казмирук, 1990)**

Вид растительности	Удельный вес сырой биомассы, кг/м <sup>3</sup>	Средний объем растений, % в 1 м <sup>3</sup>	Глубина воды, м	Средняя скорость воды, м/с	Характеристика грунтов	Период влияния на поток, месяцы
1	2	3	4	5	6	7
Тростник	580	55	0,0 - 2,0 (0,7)	0,00 - 0,13 (0,07)	Ил, ниже пылеватый песок	I - XII
Сусак зонтичный	470	57	0,0 - 1,5 (0,6)	0,00 - 0,16 (0,08)	Ил	IV - XII
Рогоз широколистный	280	54	0,0 - 0,2 (0,1)	0,00 - 0,05 (0,00)	Ил с пылеватым песком	IV - XII
Рогоз узколистый	370	89	0,0 - 0,6 (0,2)	0,00 - 0,05 (0,02)	Ил с пылеватым песком	IV - XII
Ежеголовник	410	28	0,0 - 1,6 (1,0)	0,00 - 0,48 (0,07)	Ил, ниже пылеватый песок	IV - XII
Валлиснерия	900	20	0,3 - 2,2 (0,9)	0,00 - 0,05 (0,04)	Песок мелкозернистый, плотный	VI - XI
Роголистник	1000	43	0,1 - 2,2 (1,0)	0,00 - 0,21 (0,05)	Ил	VI - XI
Наяда малая	880	73	0,05 - 1,3 (0,6)	0,00 - 0,04 (0,03)	Ил	VI - XII
Рдест блестящий	700	29	0,6 - 1,8 (1,2)	0,05 - 0,25 (0,12)	Песок мелкозернистый с илом и ракушей	VI - XI

ГЛАВА 6. ВЫСШАЯ ВОДНАЯ РАСТИТЕЛЬНОСТЬ В ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ И  
ОТМЕЛОЙ ЗОНЕ УСТЬЕВОГО ВЗМОРЬЯ

Продолжение таблицы 6.1

1	2	3	4	5	6	7
Рдест плавающий	1130	23	0,0 - 1,5 (0,5)	0,00 - 0,24 (0,06)	Пылеватый песок с илом	VI - XI
Рдест тонкий	1080	16	0,2 - 1,6 (0,5)	0,00 - 0,06 (0,04)	Песок мелкозернистый	VI - XI
Нимфейник	490	32	0,0 - 1,4 (0,3)	0,00 - 0,04 (0,00)	Ил с пылеватым песком	VI - XI
Чилим	980	20	0,1 - 1,4 (0,9)	0,00 - 0,09 (0,02)	Песок мелкозернистый, плотный, с примесью ракушки и ила	VI - XI
Кувшинка белая	770	49	0,5 - 0,9 (0,6)	0,00 - 0,04 (0,00)	Песок мелкозернистый, с примесью ракушки и ила	VI - XI

Примечание. В скобках приведены наиболее часто встречающиеся значения, определенные путем построения соответствующих гистограмм

Уменьшение динамической активности вод на мелководном устьевом взморье, вызванное в основном уменьшением его глубин, обусловило бурное развитие высшей водной растительности, а это в свою очередь вызвало дальнейшее уменьшение динамической активности вод: течений, ветрового волнения, сгонно-нагонных колебаний уровня воды.

Если в 40–50-е годы высшая водная растительность покрывала лишь придельтовую часть взморья, то в 60–70-е годы стала интенсивно зарастать в основном донной (погруженной в воду) растительностью и морская область мелководного устьевого взморья (валлиснерия, резуха, уруть, хара и др.). Отдельные отмели морского устьевого бара стали закрепляться жесткой растительностью, такой как тростник и рогоз. На морском склоне бара при глубинах 1,5–2,0 м в транзитном вдольбаровом потоке появились заросли солдатника.

В очень маловодные 1971–1975 гг. произошло значительное зарастание мелководного устьевого взморья и особенно его морской части. Наибольшая зарастаемость была отмечена в восточной части взморья в районах магистральных каналов с относительно малым стоком – Тишковского, Бардынинского, Белинского, Карайского, Обжоровского и Иголкинского. Менее заросшими оказались области МУВ, на которые поступают большие объемы волжских вод: районы Волго-Каспийского, Гандуринского и Кировского каналов. Здесь наблюдались повышенные

**ГЛАВА 6. ВЫСШАЯ ВОДНАЯ РАСТИТЕЛЬНОСТЬ В ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ И  
ОТМЕЛОЙ ЗОНЕ УСТЬЕВОГО ВЗМОРЬЯ**

скорости стокового течения и мутность воды, а также периодически осуществлялось прокашивание отдельных бороздин в этих районах.

В 70-е годы в кувучной области мелководного устьевого взморья, в районах от Волго-Каспийского до Белинского канала появились, наряду с ранее существующей водной растительностью с широкими плавающими листьями (кувшинки, кубышки, нимфейник и др.), обширные колонии лотоса. Это привело к резкому увеличению степени фильтрации волжской воды и скорости формирования илистых отложений.

Высшая водная растительность, развивающаяся в ложе каналов, оказала значительное влияние на заносимость морских участков каналов-рыбоходов в районе морского устьевого бара, создавая препятствие стоковому течению и активизируя процесс заиления этих участков каналов.

На развитие высшей водной растительности на мелководном устьевом взморье также влияет характер половодья и его размеры (Устьевая область..., 1998). Непродолжительное половодье способствует более интенсивному зарастанию взморья в данном году. В годы с большим и продолжительным половодьем повышенные скорости течения, мутность воды и уровни создают неблагоприятные условия для развития растительности в начале периода вегетации.

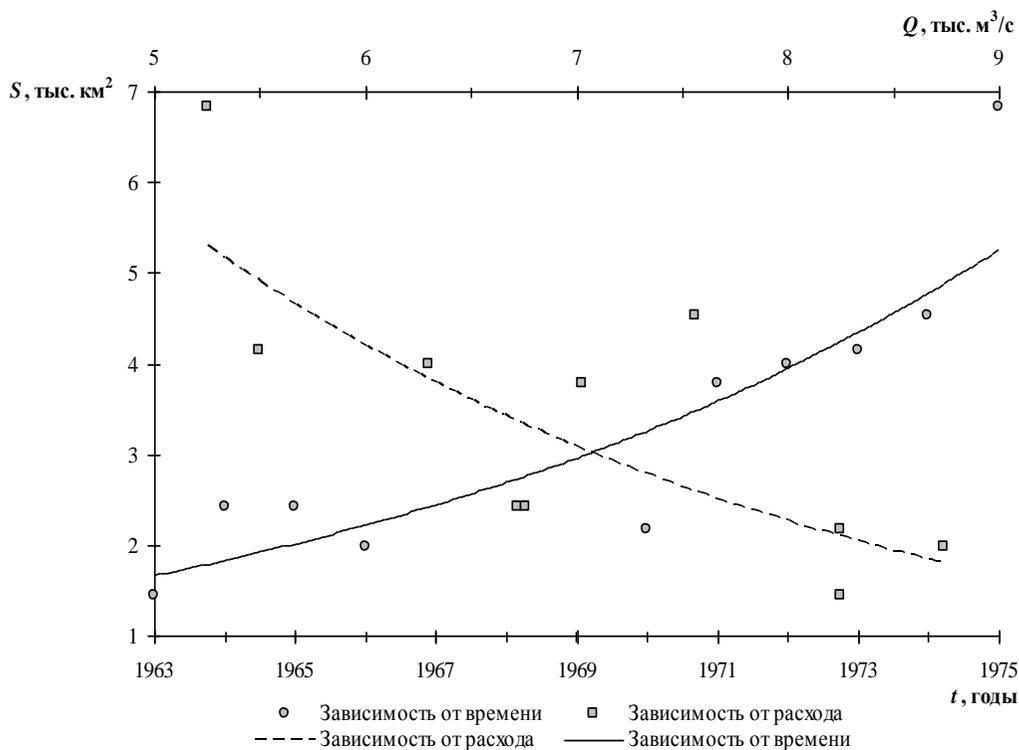
Зарастание мелководного устьевого взморья р. Волги высшей водной растительностью шло неравномерно. В маловодные годы количество растительности здесь увеличивалось, в годы с большим стоком – уменьшалось или изменялось незначительно. Площади, занятые растительностью на мелководном взморье за период с 1963 по 1975 гг. представлены в таблице 6.2.

**Таблица 6.2**  
**Площади МУВ р. Волги, занятые ВВР в 1963 - 1975 гг. (Егоров и др., 1980)**

Год	Площадь ВВР, км <sup>2</sup>	Гидрологические характеристики половодья по г/п Астрахань				Q <sub>ср.год.</sub> По г/п В. Лебяжье, м <sup>3</sup> /с
		Начало	Конец	Длительность, суток	Подъем уровня в пик, м	
1963	1435	28.04	05.07	68	3,0	8250
1964	2409	04.05	21.06	48	2,3	6760
1965	2418	01.05	18.07	79	2,2	6720
1966	1975	17.03	16.07	121	3,2	8740
1970	2169	10.04	23.07	104	2,9	8250
1971	3771	23.04	04.07	72	2,6	7030
1972	3992	27.04	08.07	72	2,3	6300
1973	4150	23.04	08.07	60	2,3	5500
1974	4530	20.04	22.08	124	3,0	7560
1975	6830	02.05	11.06	40	2,4	5250

ГЛАВА 6. ВЫСШАЯ ВОДНАЯ РАСТИТЕЛЬНОСТЬ В ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ И  
ОТМЕЛОЙ ЗОНЕ УСТЬЕВОГО ВЗМОРЬЯ

Зависимости данных площадей от времени и среднегодового расхода приведены на рис. 6.1. Максимальный прирост наблюдался в маловодные годы (1964, 1973, 1975), минимальный – в многоводные годы (1963, 1966, 1970, 1974). Зарастаемость мелководного устьевого взморья в 1963 г. составила около 20% акватории, в 1970 г. – 30%, в 1971 г. – около 40%, а в маловодный 1975 г. произошло скачкообразное увеличение зарастаемости до 62% (в 5 раз по отношению к 1963 г.).



**Рис. 6.1** Зависимость площади ВВР от времени и среднегодового расхода

Максимальная зарастаемость взморья 87% была отмечена в 1978 г. Увеличение стока р. Волги и повышение уровня Каспийского моря привели к ухудшению условий развития растительности в районе морского устьевого бара, особенно начиная с 1985 г., когда повышение уровня воды стало активнее отмечаться и здесь. При увеличении глубин там стали появляться ветровые течения и волнение, сгонно-нагонные колебания уровня воды, взмучивание грунтов дна. Проявление этих гидрологических процессов и увеличение глубин с 0,3–0,5 м до 1,5–2,5 м, отрицательно сказалось на развитии подводной (донной) растительности. Ареалы ее распространения вблизи морского бара сократились к 1994 г. местами на 20–30%, а в среднем по мелководному устьевому взморью на 15–20%.

## ГЛАВА 6. ВЫСШАЯ ВОДНАЯ РАСТИТЕЛЬНОСТЬ В ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ И ОТМЕЛОЙ ЗОНЕ УСТЬЕВОГО ВЗМОРЬЯ

В результате обработки серии космических фотоснимков нами были составлены карты распространения надводной растительности за 1975 (рис. 6.2а) и 1997 г. (рис. 6.2б).

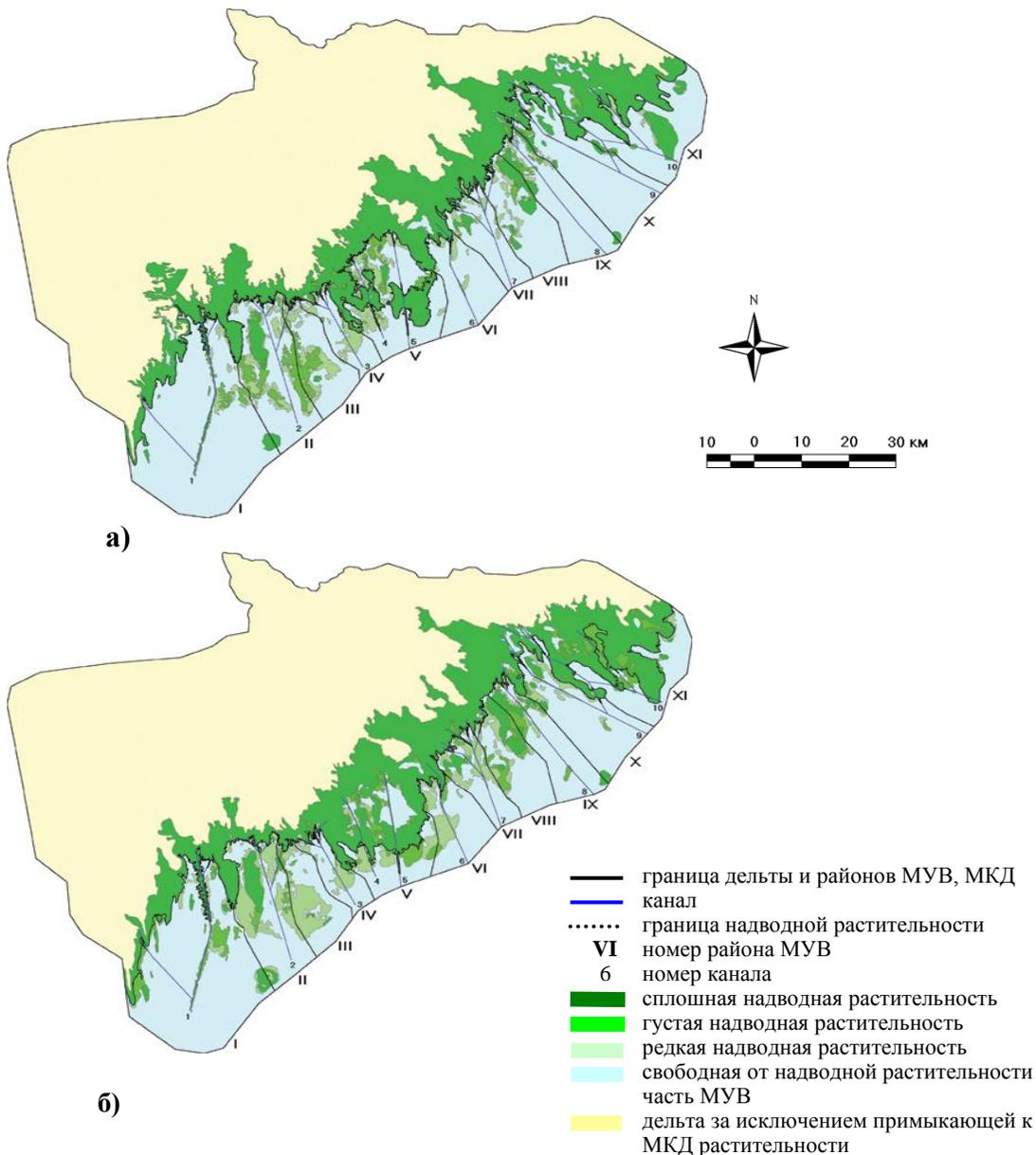


Рис. 6.2 Карта надводной ВВР на МУВ р. Волги в 1975 г. (а) и в 1997 г. (б)

Карты выполнены таким образом, что пиксель с координатой (4498, 4167) имеет географическую координату (48°00' в.д., 46°00' с.ш.). В зависимости от интенсивности зарастания надводная растительность была разделена на сплошную, проективное покрытие которой превышает 80%, густую с проективным покрытием от 50 до 80% и редкую, проективное покрытие которой составляет от 30 до 50%. С помощью разработанной методики расчета площадей по космическим фотоснимкам, описанной в работе (Красножон, Ковалев, 2004), нами были вычислены площади, занятые надводной растительностью на мелководном устьевом взморье р. Волги в 1975 и 1997 гг. Динамика развития высшей водной растительности МУВ р. Волги в указанный период представлена в табл. 6.3 и табл. 6.4.

В результате анализа полученных нами данных было обнаружены следующие закономерности. Несмотря на повышение уровня Каспийского моря, имевшее место в период с 1975 по 1997 гг., площадь мелководного устьевого взморья р. Волги, занятая надводной растительностью увеличилась с 1969 до 3247 км<sup>2</sup>, т.е. практически в 1,7 раза. Если в 1975 году надводная растительность занимала 19,3% площади мелководного устьевого взморья р. Волги, то к 1997 году ее доля увеличилась до 32%.

Увеличение площади, занятой сплошной надводной растительностью, имело место во всех районах мелководного устьевого взморья р. Волги без исключения. Увеличение площади, занятой надводной растительностью в восточной части мелководного устьевого взморья приблизительно в два раза больше, чем в западной. Факт более интенсивного зарастания восточной части мелководного взморья объясняется, по всей видимости, меньшим стоком, приходящимся на нее, особенно на крайние восточные районы.

Кроме того, нами было отмечено изменение отношения участков растительности с различным проективным покрытием. Если в начале периода соотношение сплошной, густой и редкой растительности составляло приблизительно 1:1:1,5, то к 1997 г. после повышения уровня моря оно стало равняться 2:1:2. Увеличение площади распространения надводной растительности произошло в основном за счет участков со сплошной растительностью, меньше за счет редкой растительности, и на последнем месте за счет густой.

Влияние повышения уровня Каспийского моря с -29,0 до -26,7 м БС выразилось в значительном уменьшении площадей, занятых густой надводной растительностью, с перераспределением ее доли в пользу редкой растительности в отдельных районах западной части мелководного устьевого взморья р. Волги, а именно в Гандуринском (II) и Никитинском (III).

Таблица 6.3

Динамика надводной ВВР на МУВ р. Волги с 1975 по 1997 гг. (в границах МУВ на 1975 г.).

Район МУВ		Год	Сплошная		Густая		Редкая		Вся ВВР		Свободно от ВВР		Общая
			км <sup>2</sup>	%	км <sup>2</sup>	%	км <sup>2</sup>	%	км <sup>2</sup>	%	км <sup>2</sup>	%	км <sup>2</sup>
1		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
I	Волго-Каспийский	1975	55,46	2,3	41,34	1,7	67,79	2,8	164,59	6,7	2 299,14	93,3	2 463,73
		1997	145,48	5,9	143,90	5,8	82,55	3,4	371,94	15,1	2 091,79	84,9	
		Прирост	90,02	3,7	102,57	4,2	14,76	0,6	207,35	8,4	-207,35	-8,4	
II	Гандуринский	1975	96,49	8,9	185,10	17,1	171,03	15,8	452,62	41,9	628,50	58,1	1 081,12
		1997	165,24	15,3	36,96	3,4	308,72	28,6	510,92	47,3	570,19	52,7	
		Прирост	68,76	6,4	-148,14	-13,7	137,69	12,7	58,31	5,4	-58,31	-5,4	
III	Никитинский	1975	5,03	0,8	91,18	15,0	125,31	20,6	221,52	36,4	387,36	63,6	608,88
		1997	19,03	3,1	17,08	2,8	212,78	35,0	248,89	40,9	359,98	59,1	
		Прирост	14,00	2,3	-74,10	-12,2	87,47	14,4	27,37	4,5	-27,37	-4,5	
IV	Кировский	1975	0,00	0,0	3,89	1,1	86,71	24,0	90,61	25,0	271,20	75,0	361,81
		1997	17,21	4,8	4,48	1,2	79,31	21,9	101,00	27,9	260,82	72,1	
		Прирост	17,21	4,8	0,58	0,2	-7,40	-2,1	10,39	2,9	-10,38	-2,9	
V	Бардынинско-Тишковский	1975	19,90	2,1	93,79	10,1	185,97	20,0	299,66	32,2	630,15	67,8	929,81
		1997	187,62	20,2	104,08	11,2	147,01	15,8	438,70	47,2	491,11	52,8	
		Прирост	167,72	18,0	10,29	1,1	-38,96	-4,2	139,05	15,0	-139,05	-15,0	
VI	Белинский	1975	0,00	0,0	3,09	0,5	40,42	6,4	43,51	6,8	593,52	93,2	637,03
		1997	15,74	2,5	27,58	4,3	127,29	20,0	170,60	26,8	466,43	73,2	
		Прирост	15,74	2,5	24,49	3,8	86,86	13,6	127,09	20,0	-127,09	-20,0	
VII	Карайский	1975	23,64	4,5	14,04	2,7	61,09	11,5	98,77	18,6	431,81	81,4	530,58
		1997	62,60	11,8	28,37	5,4	127,68	24,1	218,65	41,2	311,93	58,8	
		Прирост	38,95	7,3	14,34	2,7	66,59	12,6	119,88	22,6	-119,88	-22,6	

Продолжение таблица 6.3

1		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
VIII	Васильевский	1975	93,10	12,9	33,18	4,6	54,37	7,5	180,64	25,0	540,93	75,0	721,57
		1997	122,49	17,0	76,68	10,6	90,87	12,6	290,05	40,2	431,52	59,8	
		Прирост	29,40	4,1	43,51	6,0	36,50	5,1	109,41	15,2	-109,41	-15,2	
IX	Обжоровский	1975	48,72	6,6	32,53	4,4	33,44	4,6	114,69	15,6	619,84	84,4	734,52
		1997	93,34	12,7	59,86	8,2	41,86	5,7	195,06	26,6	539,46	73,4	
		Прирост	44,62	6,1	27,33	3,7	8,42	1,2	80,38	10,9	-80,38	-10,9	
X	Иголкинский	1975	62,28	5,5	18,94	1,7	19,79	1,8	101,00	8,9	1 028,68	91,1	1 129,68
		1997	154,64	13,7	21,39	1,9	91,96	8,1	267,99	23,7	861,69	76,3	
		Прирост	92,36	8,2	2,45	0,2	72,17	6,4	166,99	14,8	-166,99	-14,8	
XI	Ганюшкинский	1975	147,22	14,9	7,45	0,8	47,10	4,8	201,77	20,4	786,90	79,6	988,67
		1997	300,97	30,4	109,91	11,1	21,86	2,2	432,74	43,8	555,93	56,2	
		Прирост	153,75	15,6	102,46	10,4	-25,24	-2,6	230,97	23,4	-230,97	-23,4	
Итого		1975	551,83	5,4	524,52	5,2	893,01	8,8	1 969,36	19,3	8 218,03	80,7	10 187,39
		1997	1 284,37	12,6	630,30	6,2	1 331,87	13,1	3 246,55	31,9	6 940,86	68,1	
		Прирост	732,54	7,2	105,78	1,0	438,86	4,3	1 277,18	12,5	-1 277,17	-12,5	

Таблица 6.4

Динамика надводной ВВР на МУВ р. Волги с 1975 по 1997 гг. (в границах МУВ на 1975 и 1997 гг.)

Район МУВ		Год	Сплошная		Густая		Редкая		Вся ВВР		Свободно от ВВР		Общая
			км <sup>2</sup>	%	км <sup>2</sup>	%	км <sup>2</sup>	%	км <sup>2</sup>	%	км <sup>2</sup>	км <sup>2</sup>	
1		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
I	Волго-Каспийский	1975	55,46	2,3	41,34	1,7	67,79	2,8	164,59	6,7	2 299,14	93,3	2 463,73
		1997	67,97	2,8	153,00	6,4	83,02	3,5	303,99	12,7	2 094,64	87,3	2 398,63
		Прирост	12,51	0,6	111,66	4,7	15,23	0,7	139,40	6,0	-204,50	-6,0	-65,10
II	Гандуринский	1975	96,49	8,9	185,10	17,1	171,03	15,8	452,62	41,9	628,50	58,1	1 081,12
		1997	137,10	13,0	36,96	3,5	307,67	29,2	481,74	45,7	571,48	54,3	1 053,22
		Прирост	40,62	4,1	-148,14	-13,6	136,65	13,4	29,12	3,9	-57,02	-3,9	-27,90
III	Никитинский	1975	5,03	0,8	91,18	15,0	125,31	20,6	221,52	36,4	387,36	63,6	608,88
		1997	7,79	1,3	17,08	2,9	212,79	35,6	237,66	39,8	360,00	60,2	597,66
		Прирост	2,76	0,5	-74,10	-12,1	87,49	15,0	16,14	3,4	-27,35	-3,4	-11,21
IV	Кировский	1975	0,00	0,0	3,89	1,1	86,71	24,0	90,61	25,0	271,20	75,0	361,81
		1997	0,00	0,0	4,67	1,4	78,27	22,7	82,94	24,1	261,40	75,9	344,34
		Прирост	0,00	0,0	0,78	0,3	-8,44	-1,2	-7,67	-0,9	-9,80	1,0	-17,46
V	Бардынинско-Тишковский	1975	19,90	2,1	93,79	10,1	185,97	20,0	299,66	32,2	630,15	67,8	929,81
		1997	0,00	0,0	71,23	14,4	120,70	24,4	191,94	38,7	303,68	61,3	495,62
		Прирост	-19,90	-2,1	-22,56	4,3	-65,27	4,4	-107,72	6,5	-326,47	-6,5	-434,19
VI	Белинский	1975	0,00	0,0	3,09	0,5	40,42	6,4	43,51	6,8	593,52	93,2	637,03
		1997	0,00	0,0	30,68	4,9	127,60	20,4	158,28	25,3	466,82	74,7	625,11
		Прирост	0,00	0,0	27,59	4,4	87,18	14,1	114,77	18,5	-126,70	-18,5	-11,93
VII	Карайский	1975	23,64	4,5	14,04	2,7	61,09	11,5	98,77	18,6	431,81	81,4	530,58
		1997	33,81	6,8	23,46	4,7	127,69	25,7	184,97	37,3	311,29	62,7	496,26
		Прирост	10,17	2,4	9,43	2,1	66,60	14,2	86,20	18,7	-120,52	-18,7	-34,32

Продолжение таблицы 6.4

1		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
VIII	Васильевский	1975	93,10	12,9	33,18	4,6	54,37	7,5	180,64	25,0	540,93	75,0	721,57
		1997	108,87	15,4	76,68	10,9	90,86	12,9	276,41	39,2	428,65	60,8	705,06
		Прирост	15,78	2,5	43,51	6,3	36,49	5,4	95,77	14,2	-112,28	-14,2	-16,51
IX	Обжоровский	1975	48,72	6,6	32,53	4,4	33,44	4,6	114,69	15,6	619,84	84,4	734,52
		1997	66,47	9,4	59,85	8,5	41,85	5,9	168,16	23,8	539,52	76,2	707,68
		Прирост	17,75	2,8	27,32	4,0	8,41	1,4	53,47	8,2	-80,31	-8,2	-26,84
X	Иголкинский	1975	62,28	5,5	18,94	1,7	19,79	1,8	101,00	8,9	1 028,68	91,1	1 129,68
		1997	51,50	5,3	15,92	1,6	89,14	9,1	156,56	16,0	824,43	84,0	980,99
		Прирост	-10,77	-0,3	-3,02	-0,1	69,35	7,3	55,56	7,1	-204,25	-7,1	-148,69
XI	Ганюшкинский	1975	147,22	14,9	7,45	0,8	47,10	4,8	201,77	20,4	786,90	79,6	988,67
		1997	12,94	1,9	99,24	14,4	21,29	3,1	133,46	19,3	557,42	80,7	690,88
		Прирост	-134,28	-13,0	91,79	13,6	-25,81	-1,7	-68,30	-1,1	-229,48	1,1	-297,79
Итого		1975	551,83	5,4	524,52	5,2	893,01	8,8	1 969,36	19,3	8 218,03	80,7	10 187,39
		1997	486,45	5,4	588,77	6,5	1 300,89	14,3	2 376,11	26,1	6 719,33	73,9	9 095,44
		Прирост	-65,38	-0,1	64,25	1,3	407,87	5,5	406,75	6,8	-1 498,70	-6,8	-1 091,95

Подобное уменьшение проективного покрытия растительностью в указанных районах мелководного взморья по-видимому объясняется предельными глубинами произрастания растительности на этих участках, вследствие чего повышение уровня привело к увеличению глубин более допустимых для данных видов растительности.

Площадь, занятая высшей водной растительностью на мелководном устьевом взморье и ее масса изменяются по сезонам. Ранней весной (март, апрель) на островах, косах и отмелях после зимы остаются сухие остатки старого камыша, тростника, рогоза. Возобновление вегетации начинается в мае. Максимального значения растительная масса на взморье достигает в августе – сентябре, а отмирание большинства видов водной растительности происходит поздней осенью. В октябре многие виды надводных и подводных макрофитов начинают отмирать и опускаться на дно, что способствует интенсивному накоплению илов с множеством включений в этих отложениях остатков растительности.

Часть отмершей или сорванной при осенних штормах водной растительности частично всплывает на поверхность и выносится течениями на глубоководную часть взморья. Другая часть ложится на дно или находится во взвешенном состоянии, дрейфует и перекачивается по дну по направлению стокового течения. В результате этого к началу ледообразования часто вдоль островов, кос и отмелей взморья, у кромок массивов их жесткой растительности формируется широкий пояс наплыва отмершей мягкой водной растительности. Естественная расчистка мелководного устьевого взморья от водной растительности продолжается и в периоды образования и разрушения ледяного покрова, при подвижках льда (в морской части мелководного устьевого взморья), когда вмержшая в лед растительность отрывается от грунта и дрейфует вместе со льдом.

Минимальное количество отмершей растительности на мелководном взморье отмечается ранней весной (апрель – май), перед половодьем и началом вегетации. Главным образом это заросли тростника, рогоза и ежеголовника в виде широких (десятки и сотни метров) поясов вокруг многочисленных островов вдоль МКД, отмелей и кос.

Сезонная динамика растительной биомассы на мелководном устьевом взморье подробно изучалась экспедицией Института водных проблем РАН в 1983 г. Исследования проводились на трех полигонах: в районе морского края дельты, в средней части МУВ и в районе морского бара. Подобный выбор полигонов позволил обобщить полученные данные для всего мелководного устьевого взморья р. Волги. На рис. 6.4 представлены гистограммы распределения сырой подводной биомассы ВВР на полигонах. Развитие растительности на полигонах происходило следующим образом.

На верхнем полигоне в начале срока наблюдений (апрель) ВВР была представлена старыми полусгнившими стеблями ежеголовника и,

реже сусака, сохранившимися на мелководьях, косах, бровках и в тыльных частях тростниковых колков. Колки тростника состояли из прошлогодних стеблей с облетевшей листвой, частично упавших в воду, и молодых побегов высотой 10–30 см. Мягкой растительности почти не было.

В половодье разрастался сусак и ежеголовник, оставаясь под водой, хотя высота стеблей уже часто превышала глубину потока. На поверхность они выходили на спаде половодья, когда стебли приобретали дополнительную прочность, уменьшались глубины и скорости течения. Выход ежеголовника на поверхность происходил быстро, в течение нескольких дней. По всей видимости, для выхода на поверхность сусака требуются меньшие глубины и скорости течения – его листья менее массивны – и при отсутствии благоприятных условий сусак не развивает надводные листья и не цветет. В это же время в прозрачной воде образовывались заросли элодеи, рдеста гребенчатого, роголистника, появлялась нитчатка, не относящаяся к ВВР, но эффективно тормозящая поток при разрастании. В мутной воде развивался рдест пронзеннолистный, выдерживающий высокие скорости течения, и чилим. В колках тростника биомасса, в среднем, несколько падала: несмотря на рост молодых стеблей, происходила промывка зарослей от морт-массы.

Со спадом половодья, в августе, росла биомасса всех представителей ВВР. Жесткая растительность часто образовывала слабо проницаемые для потока пятна; их образование было связано как с накоплением собственной, так и «чужой», плывущей по течению, биомассы (сальвинии, фрагментов элодеи). Самые высокие значения биомассы фиксировались для зарослей сусака и ежеголовника, приуроченных к бровкам и образующимся косам. Стесненный пятнами растительности поток, образуя струи с более высокими скоростями течения, изреживал слабо прикрепленные ко дну или механически мало прочные растения, прежде всего элодею, роголистник, кладофору; возрастала дисперсия выборки биомасс растительности полигона. Тростниковые колки и граничащие с ними, или образующие бровки протоки заросли ежеголовника и сусака, образовывали плотные заросли с проективным покрытием  $S = 80\text{--}100\%$ .

В конце ноября мягкой растительности на полигоне, кроме встречающейся пятнами валлиснерии, было мало, а надводные части сусака и ежеголовника опускались в воду и частично уносились течением. В колках тростника биомасса поддерживалась примерно на прежнем уровне.

На среднем полигоне доминировал ежеголовник, от которого в апреле оставалось небольшое количество погрузившихся в воду полусгнивших стеблей. Накопление биомассы растительности во времени далее было сходно с описанным для верхнего полигона: до конца мая основная масса растений была покрыта водой и лишь со спадом половодья

выходила на поверхность. Качественный состав ВВР на полигоне был относительно бедный, что, видимо, было связано с однородной морфометрией и прозрачностью воды по площади полигона. В прокосах, которые становились заметными в конце мая, доминировал рдеет продырявленный и подводная форма сусака; в межканальном пространстве, кроме ежеголовника, встречались рдест, чилим и сальвиния. Биомасса ВВР в прокосах была максимальна в июле – августе, а затем резко падала в связи с их искусственной расчисткой. В ноябре месяце мягкой растительности оставалось мало; как и на верхнем полигоне, часть растений ежеголовника разрушалась, причем почти вся надводная часть листьев погружалась в воду, воздушные полости паренхимы постепенно заполнялись водой.

На нижнем полигоне состав растительности был довольно пестрый, преобладала мягкая растительность. Часть ее способна перезимовать – в середине апреля встречались участки, занятые подводными формами сусака, элодеей, роголистником. Рдест гребенчатый и элодея в пятнах сохраняли значительную биомассу (рис. 6.3). В половодье на полигоне происходило осветление воды, в связи с чем, по-видимому, наблюдалось обильное развитие кладофоры, образующей скопления в виде пятен и «облаков» разного размера, и элодеи. Пятна рдеста, элодеи и роголистника разрастались; вода часто текла только у самой поверхности над ковром растительности или узкими струйками огибала плотные ее скопления. Часто пятна выходили на поверхность, образуя островки, достаточно плотные для того, чтобы птицы средних размеров могли свободно разгуливать по ним. Максимальная, сырая биомасса в пятне в это время могла превышать  $15 \text{ кг/м}^2$  сырого веса.

В отличие от вышележащих полигонов, на нижнем полигоне вскоре после спада половодья происходило снижение средней биомассы ВВР, что видно из рис. 6.4. Причины этого не совсем ясны, снижение  $\bar{B}$  происходило, прежде всего, за счет падения проективного покрытия  $S$ . Снижение  $S$  может быть обусловлено ростом мутности воды или промывкой поля полигона сгонно-нагонными течениями в этой зоне.

В ноябре месяце деградация растительного покрова на полигоне была хорошо заметна, однако в пятнах биомасса продолжала оставаться значительной.

На рис. 6.4 представлена динамика средней величины зарастания полигонов  $S$  и средней биомассы  $B$ . На нем также представлена динамика общей подводной биомассы (живой и отмершей) тростниковых фитоценозов. В зависимости от вида растительных ассоциаций вес растительной массы в сухом состоянии колебался от  $0,1 \text{ кг/м}^2$  для роголистника и сусака,  $0,5 \text{ кг/м}^2$  для ежеголовника,  $2\text{--}3,5 \text{ кг/м}^2$  для тростника.

ГЛАВА 6. ВЫСШАЯ ВОДНАЯ РАСТИТЕЛЬНОСТЬ В ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ И  
ОТМЕЛОЙ ЗОНЕ УСТЬЕВОГО ВЗМОРЬЯ

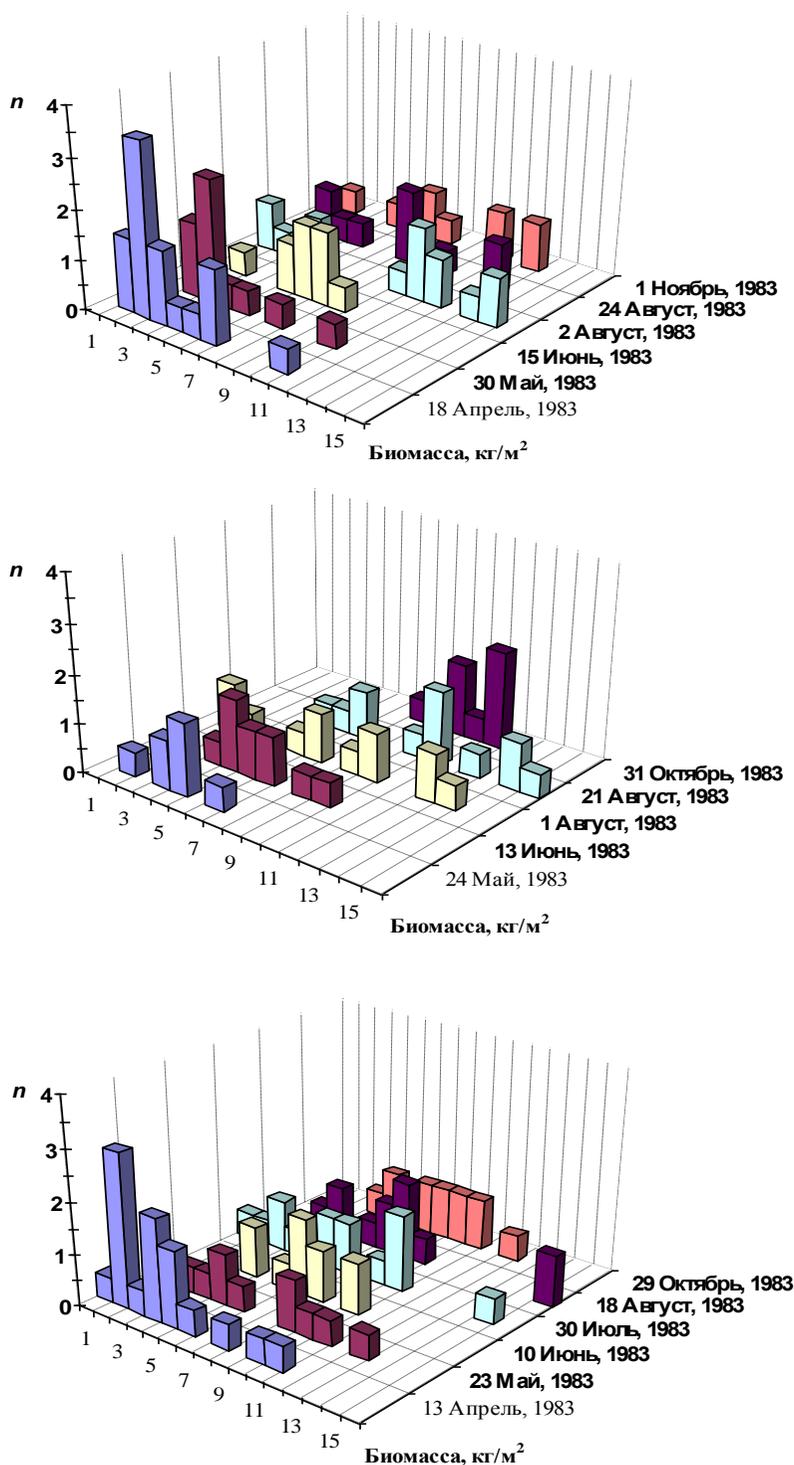


Рис. 6.3 Гистограммы биомасс ВВР на верхнем, среднем и нижнем полигонах

ГЛАВА 6. ВЫСШАЯ ВОДНАЯ РАСТИТЕЛЬНОСТЬ В ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ И  
ОТМЕЛОЙ ЗОНЕ УСТЬЕВОГО ВЗМОРЬЯ

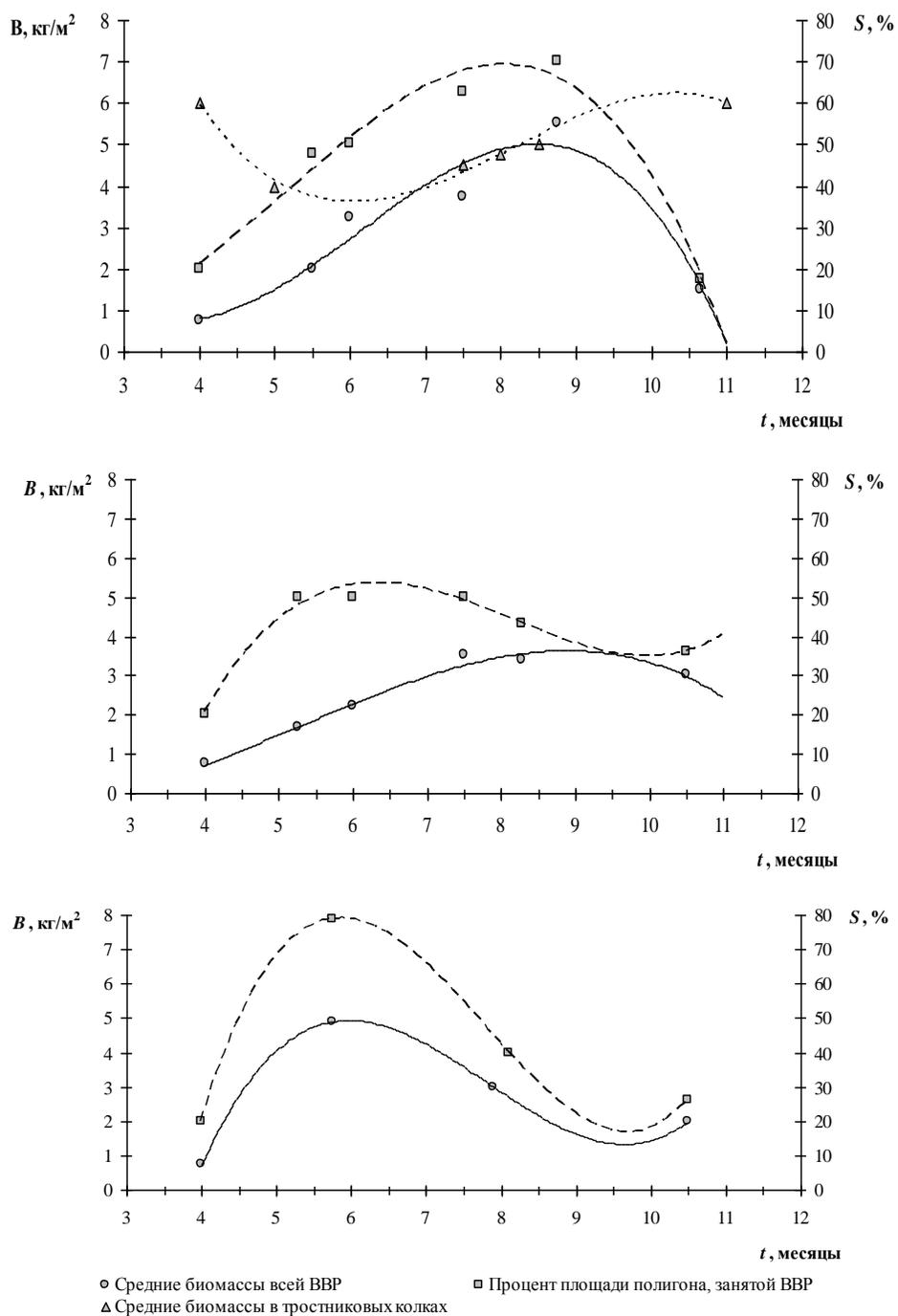


Рис. 6.4 Сезонная динамика средних биомасс  $B$  и площадей  $S$ , занятых ВВР, на верхнем, среднем и нижнем полигонах

Вес сырой подводной биомассы, оказывающей сопротивление движению воды на всем мелководном взморье, изменялся от 0,5 до 1 кг/м<sup>2</sup> в апреле (в начале половодья) до 3,5 (в средней части мелководного взморья) – 4,5 кг/м<sup>2</sup> (в верхней части) в июле.

В нижней 15-километровой зоне наибольшая биомасса (5 кг/м<sup>2</sup>) наблюдалась в июне. К октябрю в верхней зоне оставалось 1,5 кг/м<sup>2</sup>, в средней 3 кг/м<sup>2</sup>, в нижней 2 кг/м<sup>2</sup>. Проективное покрытие водной растительности обычно изменялось от 20% в начале половодья (апрель) до 50–70% в июле.

Большой интерес представляют данные слежения за нарастанием дельты в местах выхода протоков с помощью космических фотосъемок. Нами было изучено нарастание береговой линии на наиболее интересных участках по данным КФС за период с 1975 по 1997 гг., некоторые результаты работы приведены на рис. 6.5–6.6.

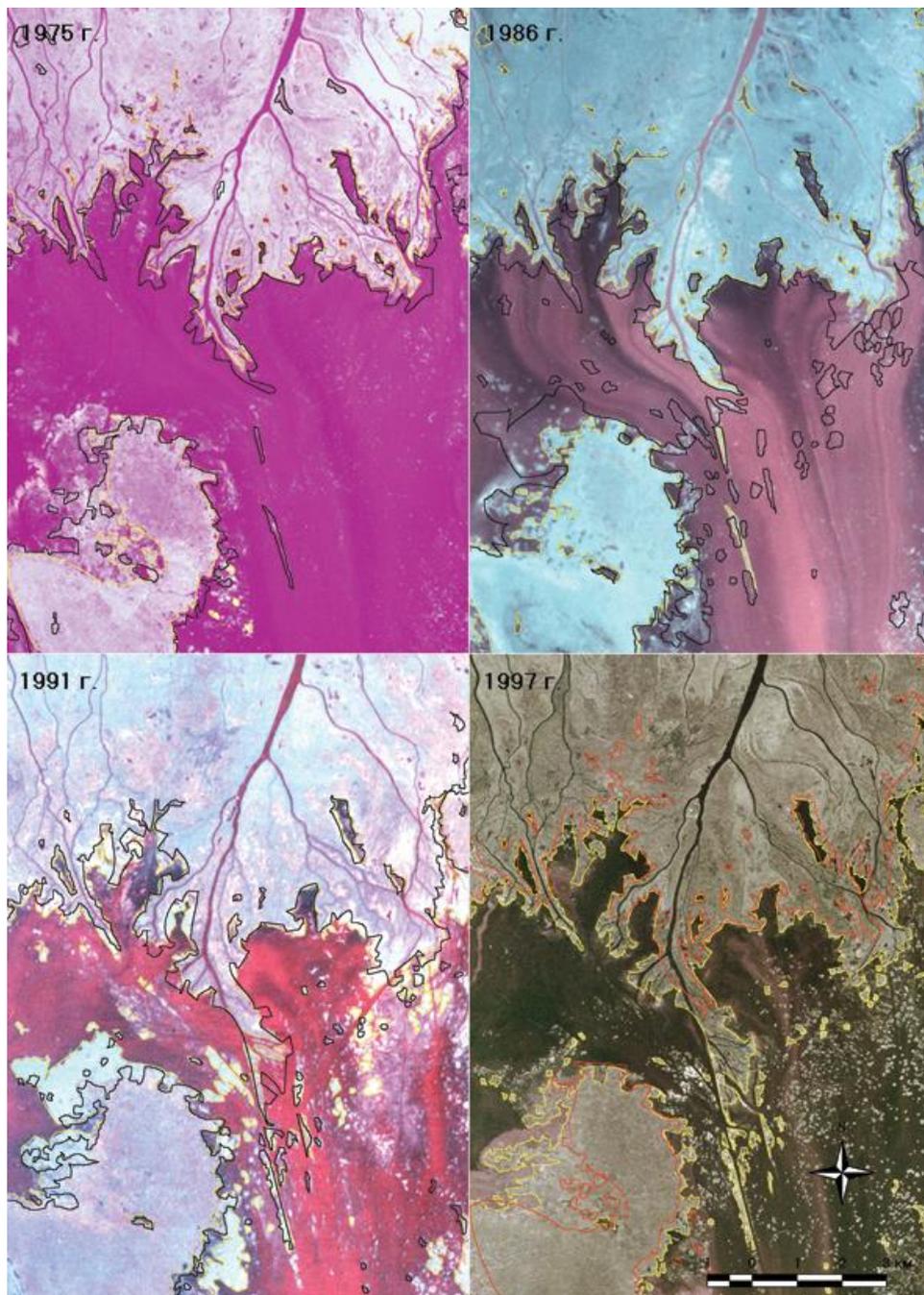
Всего исследовано 8 участков интенсивного развития дельты в местах выхода основных протоков. Шесть из них находились в западной части мелководного устьевого взморья р. Волги, и два – в восточной.

Каждый из отмеченных участков изучался по четырем космическим снимкам, по возможности равномерно распределенным во времени в период с 1975 по 1997 гг.

Для наглядности на каждом кадре отмечались две границы: текущая граница сплошной надводной растительности и аналогичная граница на момент съемки следующего кадра. Подобное отображение позволяет наглядно наблюдать изменения, происходящие на данном участке в каждый из периодов между датами снимков.

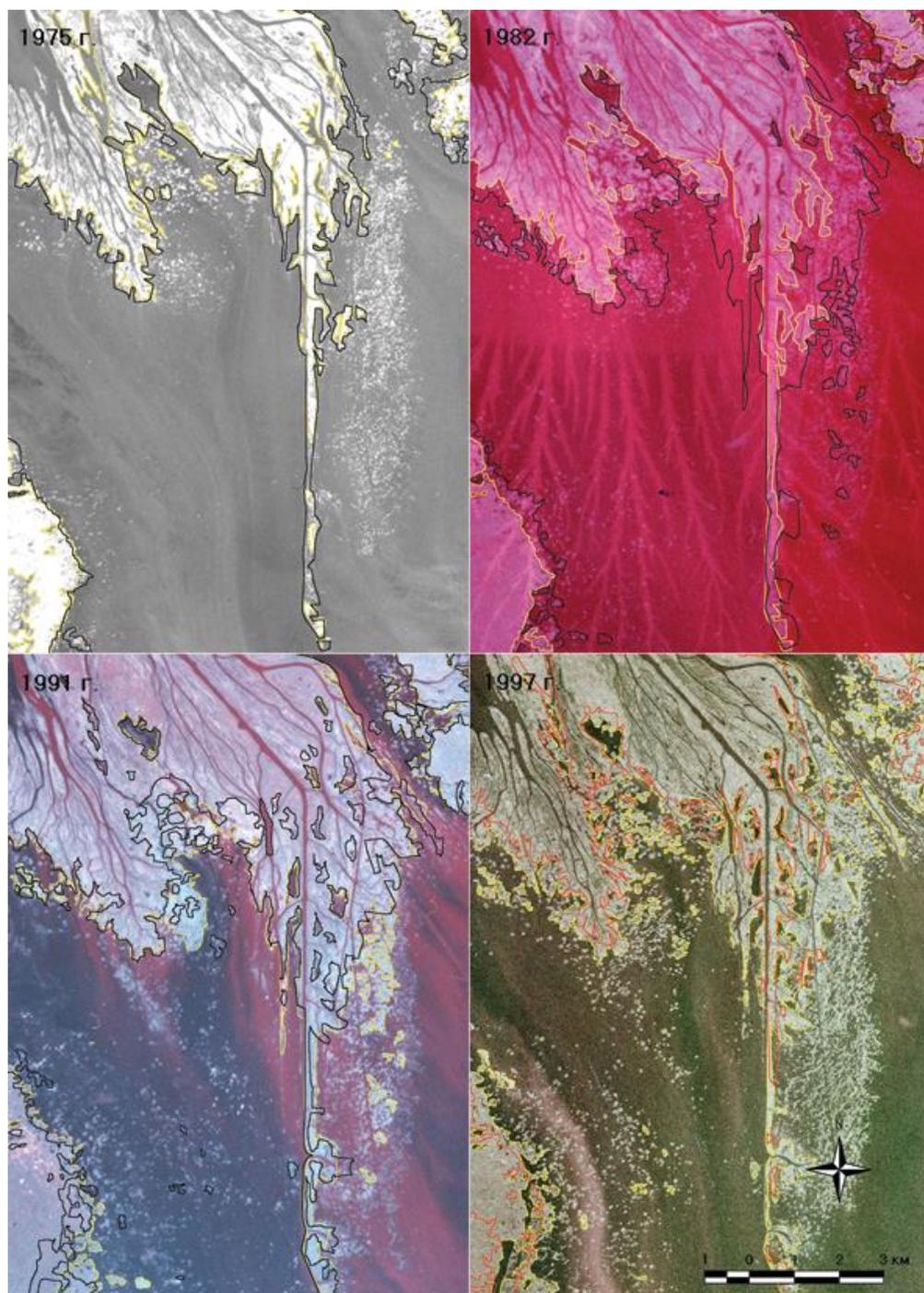
## ***6.2 Высшая водная растительность как биологический фильтр***

В местах развития высшей водной растительности (макрофитов) резко усиливается биогеохимическая трансформация речного стока, важная роль в которой принадлежит явлениям биологического концентрирования растворенных форм микроэлементов. Сведения о химическом составе пресноводных гидробионтов немногочисленны, что препятствует получению достаточно надежных количественных оценок их роли в трансформации речного стока. Дополнительные сложности создает большое видовое разнообразие макрофитов, обладающих различной способностью извлекать химические элементы из водной среды. В настоящем разделе проведено обобщение имеющихся данных о содержании ТМ в макрофитах, распространенных в устьевой области Волги.



- граница сплошной надводной растительности на момент съемки кадра
- граница сплошной надводной растительности следующего кадра
- граница сплошной надводной растительности первого кадра

**Рис. 6.5** Начало Гандуринского канала (участок 4)

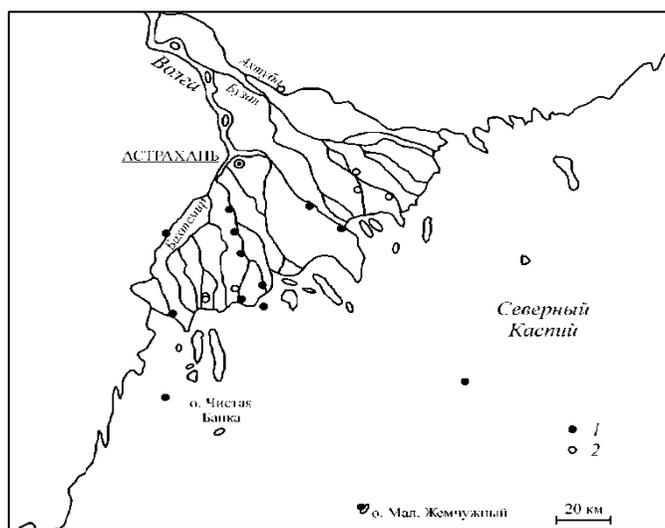


- граница сплошной надводной растительности на момент съемки кадра
- граница сплошной надводной растительности следующего кадра
- граница сплошной надводной растительности первого кадра

Рис. 6.6 Начало Белинского канала (участок 7)

Видовой состав растительных сообществ в направлении от вершины дельты Волги к устьевому взморью претерпевает существенные изменения. В верхней и средней частях дельты преобладают заросли тростника и рогаза. В нижней части дельты и на островах взморья кроме густых зарослей тростника встречаются также рогаз, водяной орех, кубышка, кувшинка, нимфейник и лотос (Михайлов, 1997). На устьевом взморье вблизи морского края дельты господствуют гелофиты (тростник, рогаз, сусак, лотос, ежеголовник) и некоторые гидрофиты (водяной орех, нимфейник, кувшинка), которые мористее постепенно сменяются погруженными гидрофитами (рдесты, валлиснерия, роголистник, наяда) (Казмирук и др., 2004). В целом на устьевом взморье доминируют сообщества рдестов, валлиснерии и роголистника (>50%); значительны площади зарослей ежеголовника (~10%) и сообществ тростника, рогаза и лотоса (Русанов, 1983). При этом происходит постепенное увеличение площади тростника как результат сукцессии. Густота растительности в течение года меняется: вегетация начинается после прохождения пика половодья (в конце мая – начале июня), максимальное накопление фитомассы отмечается в августе–сентябре, в октябре большая часть растений отмирает (Михайлов, 1997).

Образцы макрофитов из устьевой области Волги были отобраны 1–10 августа 2004 г. и 7–19 августа 2009 г. на 20 станциях, расположение которых показано на рис. 6.7. Одновременно со сбором образцов растительности отбирали пробы воды для определения содержания хлоридов.



**Рис. 6.7** Расположение станций отбора проб высшей водной растительности в устьевой области Волги: 1 – 2004 г., 2 – 2009 г.

Все станции отбора проб, за исключением расположенных на устьевом взморье, находились в зоне транзита речной водной массы (содержание хлоридов было равным 26,2–27,5 и 25,6–34,4 мг/л в 2004 и 2009 гг.), а станции в северо-восточной части устьевого взморья и у о. М. Жемчужного – в зоне смешения речных вод с морскими (содержание хлоридов составляло 2060 и 2760 мг/л, что соответствовало доле морской воды в смеси ~40 и 55%).

Изучаемые образцы водных растений включали 11 видов: а) гелофиты (тростник обыкновенный *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud., рогоз узколистный *Typha angustifolia* L., ежеголовник прямой *Sparganium erectum* L.); б) гидрофиты (кубышка желтая *Nuphar lutea* (L.) Smith., кувшинка белая *Nymphaea alba* L., водяной орех плавающий *Trapa natans* L. s.l., рдест (плавающий, пронзеннолистный, блестящий) *Potamogeton* spp. (incl. *P. natans* L., *P. perfoliatus* L., *P. lucens* L.), наяда малая *Caulinia minor* (All.) Coss. (*Najas minor* All.), водокрас лягушачий *Hydrocharis morsus-ranae* L., роголистник темно-зеленый *Ceratophyllum demersum* L., сальвиния плавающая *Salvinia natans* (L.) All.). Экологические группы растений даны в соответствии с классификацией В.Г. Папченкова (2001), номенклатура – согласно С.К. Черепанову (1995).

Подготовку образцов макрофитов для определения содержания ТМ проводили по методике ЦИНАО (Методические указания..., 1993). Навески высушенных образцов массой 3 г помещали в платиновую чашку и обкапывали смесью 2 мл 48% азотной кислоты и 3 каплей концентрированной серной кислоты, после чего прожигали на плитке с открытой спиралью и кварцевым кольцом до окончания выделения дыма. Затем пробы прокаливали в муфеле при температуре  $450 \pm 30^\circ\text{C}$  в течение 3 часов. После охлаждения в пробы добавляли по 5 мл азотной кислоты 1 : 1 и нагревали на плитке до кипения. Затем охлажденное содержимое фильтровали через предварительно промытый азотной кислотой 1 : 1 и горячей дистиллированной водой бумажный фильтр «белая лента» и разбавляли до объема 15 мл. Концентрации ТМ в полученных растворах и холостых пробах, содержащих кислоты, определяли атомно-абсорбционным методом.

Поскольку распределение микроэлементов в растениях (и живых организмах в целом) подчиняется логнормальному закону (Bowen, 1966, 1979), для анализа межвидовых различий в накоплении ТМ макрофитами использовались среднегеометрические концентрации, которые более репрезентативны по сравнению со среднеарифметическими значениями.

Сопоставление средних концентраций ТМ в водных растениях устьевой области Волги в 2004 и 2009 гг. с данными за 1993–1995 гг. (Лычагина и др., 1998) приведено в табл. 6.5.

Таблица 6.5

## Средние концентрации тяжелых металлов в различных видах водных растений устьевого области Волги

Вид	Год	Число проб	Cu	Zn	Pb	Cd	Co	Ni	Mn	Fe	Ссылка
			10 <sup>-4</sup> %						%		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Тростник	1993–1995	36	1,7	13,3	0,2	0,04	0,3	0,9	0,029	0,008	(Лычагина и др., 1998)
	2004	11	0,2	3,7	0,5	–	0,4	3,7	0,004	0,006	(Савенко, Бреховских, 2010)
	2009	4	2,0	9,0	0,3	0,008	0,03	0,9	0,007	0,005	Данная работа
	Средневзвеш.	<b>51</b>	<b>1,4</b>	<b>10,9</b>	<b>0,3</b>	<b>0,04</b>	<b>0,3</b>	<b>1,5</b>	<b>0,022</b>	<b>0,007</b>	То же
Рогоз	1993–1995	14	3,8	14,8	0,2	0,04	0,04	0,04	0,026	0,012	(Лычагина и др., 1998)
	2004	13	0,7	7,5	0,6	–	0,8	2,6	0,027	0,021	(Савенко, Бреховских, 2010)
	Средневзвеш.	<b>27</b>	<b>2,3</b>	<b>11,3</b>	<b>0,4</b>	<b>0,04</b>	<b>0,4</b>	<b>1,3</b>	<b>0,026</b>	<b>0,016</b>	Данная работа
Ежеголовник	1993–1995	12	3,0	12,5	0,1	0,04	0,04	0,07	0,019	0,012	(Лычагина и др., 1998)
	2004	6	1,1	6,4	0,6	–	0,8	3,5	0,013	0,024	(Савенко, Бреховских, 2010)
	2009	4	3,7	8,7	0,08	0,02	0,11	0,51	0,031	0,010	Данная работа
	Средневзвеш.	<b>22</b>	<b>2,6</b>	<b>10,1</b>	<b>0,2</b>	<b>0,04</b>	<b>0,3</b>	<b>1,1</b>	<b>0,020</b>	<b>0,015</b>	То же
Кубышка	1993–1995	10	1,8	16,4	0,3	0,04	0,6	1,1	0,047	0,034	(Лычагина и др., 1998)
	2004	2	0,7	6,3	0,5	–	1,0	8,5	0,027	0,011	(Савенко, Бреховских, 2010)
	Средневзвеш.	<b>12</b>	<b>1,6</b>	<b>14,7</b>	<b>0,3</b>	<b>0,04</b>	<b>0,7</b>	<b>2,3</b>	<b>0,044</b>	<b>0,030</b>	Данная работа
Кувшинка	1993–1995	8	2,0	26,8	0,3	0,04	0,7	1,3	0,051	0,042	(Лычагина и др., 1998)
	2009	2	3,0	11,8	0,2	0,04	0,3	1,7	0,021	0,020	Данная работа
	Средневзвеш.	<b>10</b>	<b>2,2</b>	<b>23,8</b>	<b>0,3</b>	<b>0,04</b>	<b>0,6</b>	<b>1,4</b>	<b>0,045</b>	<b>0,038</b>	То же
Водяной орех	1993–1995	23	5,4	16,6	3,1	0,18	2,2	6,9	0,099	0,298	(Лычагина и др., 1998)
	2004	2	2,4	9,6	1,8	–	0,7	0,9	0,058	0,217	(Савенко, Бреховских, 2010)
	Средневзвеш.	<b>25</b>	<b>5,2</b>	<b>16,0</b>	<b>3,0</b>	<b>0,18</b>	<b>2,1</b>	<b>6,4</b>	<b>0,096</b>	<b>0,292</b>	Данная работа

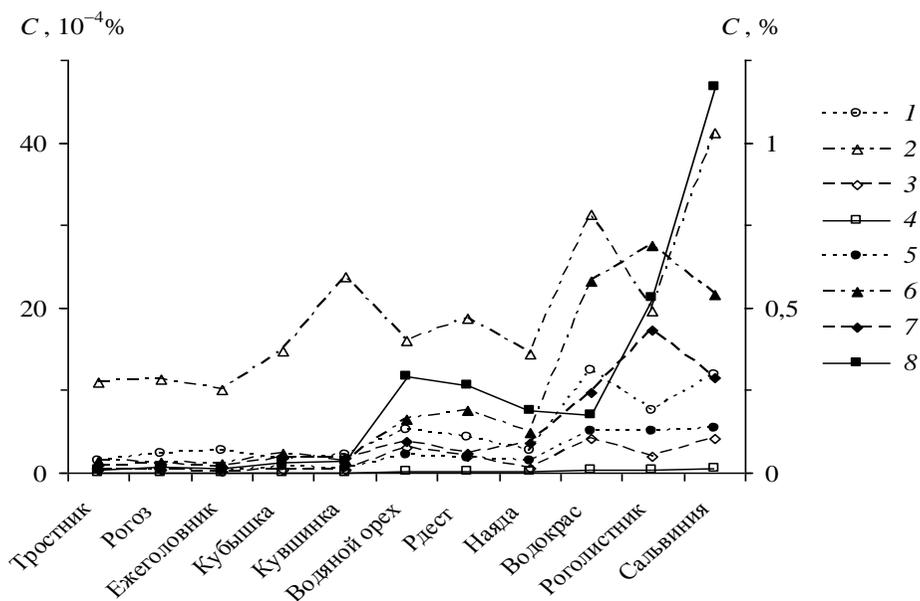
Продолжение таблицы 6.5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Рдест	1993–1995	21	5,7	21,4	2,3	0,12	1,6	8,0	0,075	0,274	(Лычагина и др., 1998)
	2004	10	1,6	12,8	1,4	–	2,0	6,6	0,022	0,243	(Савенко, Бреховских, 2010)
	Средневзвеш.	<b>31</b>	<b>4,4</b>	<b>18,6</b>	<b>2,0</b>	<b>0,12</b>	<b>1,7</b>	<b>7,6</b>	<b>0,058</b>	<b>0,264</b>	Данная работа
Наяда	2004	4	1,7	13,1	0,5	–	1,6	4,8	0,073	0,221	(Савенко, Бреховских, 2010)
	2009	3	4,1	15,9	0,8	0,11	1,2	5,0	0,113	0,144	Данная работа
	Средневзвеш.	<b>7</b>	<b>2,7</b>	<b>14,3</b>	<b>0,6</b>	<b>0,11</b>	<b>1,4</b>	<b>4,9</b>	<b>0,090</b>	<b>0,188</b>	То же
Водокрас	1993–1995	4	18,0	41,8	5,5	0,29	7,1	30,7	0,352	0,155	(Лычагина и др., 1998)
	2004	2	1,5	10,5	1,3	–	0,9	8,0	0,021	0,211	(Савенко, Бреховских, 2010)
	Средневзвеш.	<b>6</b>	<b>12,5</b>	<b>31,4</b>	<b>4,1</b>	<b>0,29</b>	<b>5,0</b>	<b>23,1</b>	<b>0,242</b>	<b>0,174</b>	Данная работа
Роголистник	1993–1995	28	8,8	23,6	2,4	0,48	6,3	33,2	0,537	0,644	(Лычагина и др., 1998)
	2004	7	1,8	7,7	0,9	–	1,7	11,1	0,151	0,151	(Савенко, Бреховских, 2010)
	2009	8	8,0	16,2	1,6	0,30	3,9	21,9	0,313	0,475	Данная работа
	Средневзвеш.	<b>43</b>	<b>7,5</b>	<b>19,6</b>	<b>2,0</b>	<b>0,44</b>	<b>5,1</b>	<b>27,5</b>	<b>0,432</b>	<b>0,532</b>	То же
Сальвиния	1993–1995	26	11,7	44,5	4,5	0,41	6,0	23,7	0,329	1,268	(Лычагина и др., 1998)
	2004	2	7,9	10,4	0,5	–	0,6	6,8	0,143	0,047	(Савенко, Бреховских, 2010)
	2009	5	14,8	36,8	3,3	0,75	4,6	16,8	0,131	1,110	Данная работа
	Средневзвеш.	<b>33</b>	<b>11,9</b>	<b>41,3</b>	<b>4,1</b>	<b>0,46</b>	<b>5,5</b>	<b>21,6</b>	<b>0,288</b>	<b>1,170</b>	То же

## ГЛАВА 6. ВЫСШАЯ ВОДНАЯ РАСТИТЕЛЬНОСТЬ В ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ И ОТМЕЛОЙ ЗОНЕ УСТЬЕВОГО ВЗМОРЬЯ

Как видно из представленного материала, в целом наблюдается удовлетворительное соответствие химического состава изученных видов макрофитов в разные годы, однако концентрации ТМ в отдельно взятых образцах растений в силу индивидуальных особенностей последних могут различаться более чем на порядок величины. Следствием этого, по-видимому, являются значительные различия средних концентраций  $C_u$  для тростника и водокраса;  $C_{Co}$  – для тростника, рогоза и ежеголовника;  $Ni$  – для рогоза и ежеголовника;  $Mn$  – для водокраса. Поэтому для выявления межвидовых различий микроэлементного состава водных растений в качестве первого приближения были рассчитаны средневзвешенные концентрации по данным всех съёмок (табл. 6.5), позволяющие получить наиболее репрезентативную характеристику каждого вида.

Как показано на рис. 6.8, наиболее низкие концентрации ТМ свойственны жестколистным гелофитам, типичными представителями которых являются тростник, рогоз и ежеголовник. Гидрофиты обладают большей способностью к поглощению микроэлементов из водной среды, причем степень их концентрирования возрастает при переходе от крупнолистных видов (кубышка, кувшинка) к разнолистным (водяной орех, рдесты, наяда) и мелколистным, в том числе полностью погруженным в воду растениям (водокрас, роголистник, сальвиния).



**Рис. 6.8 Средневзвешенные концентрации тяжелых металлов в различных видах водных растений устьевой области Волги по данным за 1993–1995, 2004 и 2009 гг.**

1 – Cu, 2 – Zn, 3 – Pb, 4 – Cd, 5 – Co, 6 – Ni ( $10^{-4}\%$ ); 7 – Mn, 8 – Fe (%)

ГЛАВА 6. ВЫСШАЯ ВОДНАЯ РАСТИТЕЛЬНОСТЬ В ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ И  
ОТМЕЛОЙ ЗОНЕ УСТЬЕВОГО ВЗМОРЬЯ

Так, в кубышке и кувшинке содержание Cu, Pb, Cd и Ni близко к таковому в гелофитах, тогда как концентрации Zn, Co, Mn и Fe возрастают в 1,4–3 раза (табл. 6.6). Водяной орех, рдесты и наяда отличаются повышенным накоплением всех металлов, в частности на порядок (в 15–23 раза) более высокими концентрациями Fe и существенным (в 2–10 раз) увеличением содержания Pb, Cd, Co, Ni и Mn. К наиболее активным концентраторам относятся водокрас, роголистник и сальвиния, для которых коэффициенты накопления ТМ относительно гелофитов принимают максимальные значения, составляя 2–6 для Zn и Cu, 7–14 для Pb и Cd, 11–21 для Co, Ni и Mn и 14–91 для Fe. Это подтверждает установленное закономерное увеличение содержания ТМ в растениях при возрастании роли водной среды в их жизнедеятельности (Никаноров и др., 1985).

**Таблица 6.6**  
**Коэффициенты накопления тяжелых металлов растениями-гидрофитами**  
**устьевой области Волги относительно гелофитов\***

Вид	Элемент							
	Cu	Zn	Pb	Cd	Co	Ni	Mn	Fe
Кубышка	0,8	1,4	1,1	1,1	2,1	1,8	1,9	2,3
Кувшинка	1,0	2,2	0,9	1,1	1,9	1,1	2,0	2,9
Водяной орех	2,5	1,5	10,0	4,8	6,5	5,0	4,2	22,7
Рдест	2,1	1,7	6,7	3,2	5,4	5,9	2,6	20,5
Наяда	1,3	1,3	2,1	3,0	4,4	3,8	4,0	14,6
Водокрас	5,9	2,9	13,7	7,8	15,6	18,0	10,7	13,5
Роголистник	3,6	1,8	6,7	11,8	15,8	21,4	19,1	41,4
Сальвиния	5,7	3,8	13,6	12,5	17,0	16,8	12,7	91,0

\*Среднее для тростника, рогоза и ежеголовника

Закономерное возрастание содержания тяжелых металлов при переходе от одних видов макрофитов к другим свидетельствует о нарастающей интенсивности группового концентрирования, отмечавшегося также для ряда морских водорослей и трав (Саенко, 1992). При этом, вне зависимости от интенсивности, механизм накопления изученных микроэлементов разными видами макрофитов, по-видимому, имеет сходные черты, на что указывают тесные корреляционные связи средневзвешенных концентраций металлов для отдельных видов растений (табл. 6.7).

Следует отметить, что трансформация стока растворенных веществ под влиянием высшей водной растительности, как и большинство биологических процессов, характеризуется сезонной изменчивостью: в период вегетации растения концентрируют микроэлементы в своих тканях; после отмирания часть макрофитов выносится в открытое море, другая – подвергается деструкции в отмелой зоне. Количество извлекаемых из

ГЛАВА 6. ВЫСШАЯ ВОДНАЯ РАСТИТЕЛЬНОСТЬ В ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ И  
ОТМЕЛОЙ ЗОНЕ УСТЬЕВОГО ВЗМОРЬЯ

водной среды микроэлементов должно быть пропорционально массе макрофитов, которая в устье Волги достигает максимума в августе–сентябре и минимума в апреле–мае (Казмирук и др., 2004).

**Таблица 6.7**  
**Коэффициенты корреляции средневзвешенных концентраций тяжелых металлов в различных видах водных растений устьевой области Волги**

Элемент	Cu	Zn	Pb	Cd	Co	Ni	Mn	Fe
Cu	1,00							
Zn	0,86	1,00						
Pb	0,94	0,79	1,00					
Cd	0,88	0,75	0,81	1,00				
Co	0,95	0,80	0,87	0,97	1,00			
Ni	0,89	0,70	0,79	0,95	0,98	1,00		
Mn	0,78	0,61	0,66	0,95	0,93	0,97	1,00	
Fe	0,72	0,77	0,71	0,87	0,78	0,70	0,71	1,00

Таким образом, анализ обобщенных данных о содержании тяжелых металлов в высших водных растениях устьевой области Волги позволил выявить межвидовые различия их химического состава, проявляющиеся в закономерном возрастании интенсивности накопления всех изученных микроэлементов (Cu, Zn, Pb, Cd, Co, Ni, Mn, Fe) в ряду: гелофиты (тростник, рогоз, ежеголовник) → крупнолистные гидрофиты (кубышка, кувшинка) → разнолистные гидрофиты (водяной орех, рдесты, наяда) → мелколистные, в том числе полностью погруженные в воду гидрофиты (водокрас, роголистник, сальвиния).

## **ГЛАВА 7. РОЛЬ РЕЧНОГО СТОКА В ФОРМИРОВАНИИ ПОТОКОВ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ**

### ***7.1 Влияние речного стока на содержание загрязняющих веществ в реке Волге***

Выявление зависимости качества воды в реках от их стоковых характеристик является важной задачей, поскольку это имеет прямое отношение к получению прогнозных оценок. При этом нужно исходить из наличия точечных (контролируемых) и рассредоточенных (неконтролируемых) источников, из которых в реку поступают загрязняющие вещества (ЗВ). Если рассматривать только точечные источники, то самой простой схемой происходящих в воде процессов может быть следующая. Сточные воды (обычно это промышленные и бытовые стоки) поступают непосредственно в водный объект, причем это происходит более или менее регулярно в течение всего года. Поэтому количество сбрасываемых ЗВ оценивается достаточно точно. Тогда из общих соображений можно предположить, что в маловодные годы при малых расходах концентрации ЗВ в воде должны повышаться.

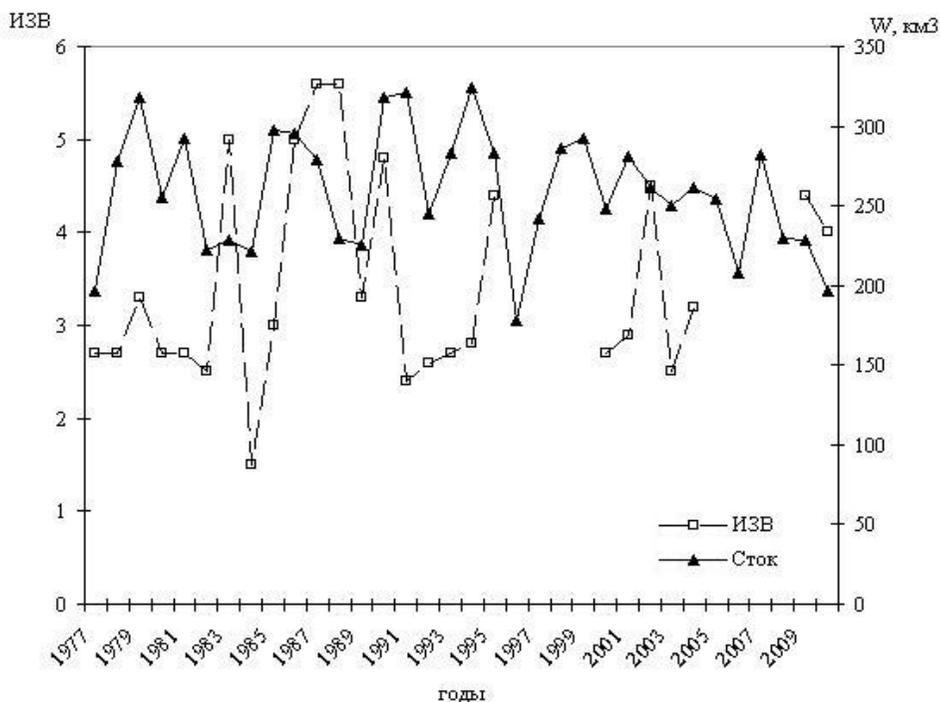
Однако при учете рассредоточенных источников загрязнения, действующих на водосборе, картина существенно осложняется. Дело в том, что эти источники характеризуются неравномерным распределением ЗВ по площади водосбора, нерегулярностью воздействия на водный объект, тесной связью с метеорологической ситуацией и широким спектром ЗВ, концентрации которых могут быть велики (Бреховских, Волкова 2015; Бреховских и др., 2008, 2015а, 2015б). Все это делает очень сложным получение количественных оценок масштаба их воздействия. Тем не менее, можно предположить, что в многоводные годы сток ЗВ с водосбора увеличивается, и концентрации многих из них могут заметно возрасти, особенно в период половодья (в зимнюю межень действие этих источников будет, по-видимому, незначительным).

Однако не всегда удается проследить связь гидрохимических показателей со стоковыми характеристиками, особенно для таких крупных объектов, как р. Волга. В частности отмечалось, что величина интегрального показателя качества вод (индекса загрязненности вод) в вершине дельты р. Волги в период 1977-1994 гг. не зависела от водности года (Устьяева область..., 1998). Авторы указанной работы объясняют полученный результат сложностью процессов, происходящих на водосборе в различных физико-географических, гидрохимических и климатических условиях. Однако следует подчеркнуть, что здесь речь шла о комплексном показателе, который учитывает наличие множества ЗВ,

## ГЛАВА 7. РОЛЬ РЕЧНОГО СТОКА В ФОРМИРОВАНИИ ПОТОКОВ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ

которые ведут себя по-разному и могут затушевывать воздействие отдельных веществ.

Совместное рассмотрение динамики индекса загрязненности вод (ИЗВ) и объема волжского стока в створе Верхнее Лебяжье в период с 1978 по 2010 гг. (Волкова, Бреховских, 2012), свидетельствует о наметившейся тенденции снижения стока и стабилизации в колебаниях ИЗВ (рис. 7.1).



**Рис. 7.1** Изменение интегрального показателя качества вод (ИЗВ) и объема волжского стока (W) в вершине дельты (с. В. Лебяжье) за 1977–2010 гг.

При возрастании объема речного стока величины ИЗВ имеют более низкие значения, за исключением 1987-1990 гг., когда сбросы сточных вод были высокими (докризисный период). С 2000 г. наблюдалась тенденция снижения объема волжского стока. Уменьшение водности, а также снижение сброса сточных вод в связи с кризисом в экономике в 2000-е годы способствовало некоторому снижению ИЗВ по сравнению с периодом конца 1980-х годов.

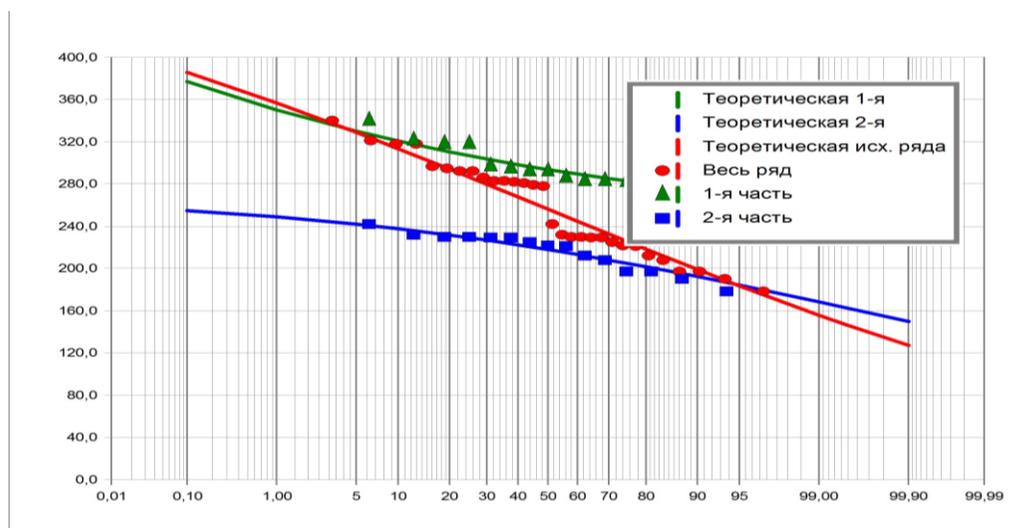
В то же время для р. Волги на сегодняшний день имеется ограниченное количество приоритетных ЗВ, которые представляют наибольшую опасность с экологической точки зрения, в частности, это углеводороды (УВ), соединения меди, цинка, ртути, фенолы и др.

## ГЛАВА 7. РОЛЬ РЕЧНОГО СТОКА В ФОРМИРОВАНИИ ПОТОКОВ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ

элементы (Устьевая область..., 1998; Кочарян и др., 2009; Катунин и др., 2010; Характеристики загрязнения..., 2006; Волкова, Бреховских 2013; Бреховских и др., 2015а, 2015б). Поэтому важно оценить изменчивость их содержания в воде в зависимости от водности года и сезонных факторов, и в конечном итоге – оценить потоки этих веществ.

Рассмотрим влияние водности года на концентрации гидрохимических показателей для вершины дельты Волги (створ В. Лебяжье). Этот створ является замыкающим для русловой части реки, и он определяет в конечном итоге потоки ЗВ, поступающие в Северный Каспий. Для анализа были использованы данные наблюдений Росгидромета за величинами стока р. Волги и концентрациями приоритетных ЗВ (Cu, Zn, УВ, СПАВ, фенолов и др.) в воде за период 1978–2014 гг.

Колебания объема стока в створе В. Лебяжье за этот период достаточно велики. Коэффициент вариации объема стока воды составляет 0,14. В многолетнем разрезе выделяются годы маловодные и многоводные, которые могут группироваться. Эмпирическая кривая обеспеченности для объема стока в створе Верхнее Лебяжье, приведенная на рис. 7.2, свидетельствует о нестационарности формирования речного стока р. Волги на рассматриваемом участке (Волкова, Бреховских, 2016). Как видно из рисунка, характер кривых обеспеченности объема стока для маловодных и многоводных лет значительно различается.



**Рис. 7.2** Кривые обеспеченности годового стока р. Волги в створе Верхнее Лебяжье в период 1977–2014 гг. для всего периода (точки) и для многоводных (треугольники) и маловодных лет (квадраты)

**ГЛАВА 7. РОЛЬ РЕЧНОГО СТОКА В ФОРМИРОВАНИИ ПОТОКОВ  
ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ**

Нестационарность формирования речного стока связана как с непосредственным воздействием хозяйственной деятельности на гидрологический режим водной системы Волги, так и с изменением климата. Ее учет является серьезной проблемой для гидрологического анализа и оценки расчетных гидрологических и гидрохимических характеристик.

Анализ многолетних колебаний объема стока р. Волги в створе Верхнее Лебяжье показал, что величина среднего многолетнего расхода воды за указанный период в данном створе составляет  $256 \pm 6,4$  км<sup>3</sup>/год, для группы многоводных лет он равен  $296 \pm 5$  км<sup>3</sup>/год, а для маловодных –  $217 \pm 5$  км<sup>3</sup>/год, средневодных лет -  $261 \pm 6$  км<sup>3</sup>/год (табл. 7.1).

**Таблица 7.1**

**Характеристики межгодовой изменчивости стока воды и гидрохимических показателей в створе Верхнее Лебяжье в период 1978-2014 гг. для условий разной водности**

Характеристики	Объем стока, км <sup>3</sup> /год	Медь, мкг/л	Цинк, мкг/л	УВ, мг/л	БПК 5, мО <sub>2</sub> /л	Фенолы, мкг/л
Весь период						
Среднее	256	7,0	27,8	0,20	3,4	3,2
Станд. ошибка	6,4	0,5	2,9	0,03	0,1	0,2
Станд. отклонение	39,7	3,4	18,2	0,18	0,6	0,3
Минимум	178	1,8	3,8	0,02	2,2	1,0
Максимум	340	15,2	74,8	0,83	5,1	6,0
Счет	38	38	38	38	34	38
Коэфф. вариации	0,16	0,49	0,66	0,9	0,16	0,09
Многоводные годы						
Среднее	296	8,2	33,9	0,22	3,5	3,6
Станд. ошибка	6,0	1,1	5,0	0,05	0,2	0,4
Станд. отклонение	22,6	4,1	18,7	0,18	0,8	1,3
Минимум	254	1,8	8	0,03	2,2	2,0
Максимум	340	15,2	74,8	0,57	5,1	6
Счет	14	14	14	14	14	14
Коэфф. вариации	0,08	0,5	0,6	0,8	0,2	0,4
Маловодные годы						
Среднее	217	6,0	17,4	0,21	3,3	2,6
Станд. ошибка	5,1	0,8	3,7	0,06	0,2	0,4
Станд. отклонение	18,9	3,0	13,9	0,22	0,6	1,4
Минимум	178	2,7	3,8	0,02	2,5	1,0
Максимум	248	13,6	54,6	0,83	4,4	5,0
Счет	14	14	14	14	11	14
Коэфф. вариации	0,09	0,5	0,8	1,0	0,2	0,5
Отнош.коэфф. вар. Многовод./маловод.	0,89	1,0	0,75	0,8	1,0	0,8
Отнош. концентр. многовод./маловод.		1,37	1,95	1,05	1,06	1,38

ГЛАВА 7. РОЛЬ РЕЧНОГО СТОКА В ФОРМИРОВАНИИ ПОТОКОВ  
ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ

В соответствии с этим годы с величинами стока менее 245 км<sup>3</sup> рассматривались как маловодные, с объемом стока выше 275 км<sup>3</sup> – как многоводные. Промежуточные значения объема стока были отнесены к средним по водности условиям.

Изменение класса качества воды в условиях различной обеспеченности стока и гидрохимических характеристик в период 1978-2014 гг. представлено в табл. 7.2.

**Таблица 7.2**

**Обеспеченность стока и гидрохимических характеристик и класс качества вод Нижней Волги в период 1978-2014 гг.**

Параметр	Обеспеченность, %				
	10	25	50	75	90
Сток Волги, км куб.	312	284	256	227	201
Медь, мкг/л	12,3	9,3	6,5	4,5	3,3
Класс качества вод	4б	4а	4а	3б	3б
Цинк, мкг/л	57	40	25	14	7
Класс качества вод	4б	4б	4а	4а	3б
УВ, мг/л	0,50	0,30	0,15	0,06	0,04
Класс качества вод	5а	5а	5а	4б	4а
БПК <sub>5</sub> , мгО <sub>2</sub> /л	4,2	3,8	3,4	2,9	2,6
Класс качества вод	4б	4а	4а	4а	4а
Взвешенные вещества, мг/л	42	31	21	14	9
Класс качества вод	4а	4а	3б	2б	2а
Фенолы, мкг/л	4,9	3,6	2,4	1,5	1,0
Класс качества вод	4б	4б	4б	4б	4б

Наиболее продолжительные ряды показателей были получены для многоводных и маловодных периодов (19 лет каждый период), что позволило оценить различия в концентрациях и потоках ЗВ в зависимости от водности. Как следует из сравнения величин концентраций гидрохимических показателей для многоводных и маловодных периодов эти различия достаточно велики. Так, среднемноголетняя величина концентрации Си для многоводных лет с учетом среднего квадратичного отклонения составляет 8,3±3,9 мкг/л, а для маловодных -6,3±3 мкг/л; аналогичные значения для Zn: 35±17 мкг/л, 20,6±17; для УВ - 0,2±0,17 мг/л и 0,2±0,22; для фенолов 3,8 ±1,3 и 2,7±1,27 мкг/л; для БПК<sub>5</sub> - 3,5±0,7 и 3,4±0,6 мг/л. В многоводные годы концентрации рассматриваемых элементов выше, чем в маловодные годы для Zn в 1,7 раза, фенолов в 1,4 раза, Си в 1,3 раза, БПК<sub>5</sub> в 1,03 раза. Для УВ значения равны.

Превышения ПДК в многоводные и маловодные серии составляет: для концентраций Си - 8,3 раз (многоводные годы) – 6,3 раз (маловодные годы), соответственно для Zn (3,5 - 2,1); УВ (4 - 4); фенолы (3,9 - 2,7);

**ГЛАВА 7. РОЛЬ РЕЧНОГО СТОКА В ФОРМИРОВАНИИ ПОТОКОВ  
ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ**

БПК<sub>5</sub> (1,2 - 1,1 раза). Таким образом, в многоводные периоды следует ожидать более высоких величин концентраций гидрохимических показателей по сравнению с маловодными. При этом различия для рассматриваемых элементов велики, весьма существенны они для Zn, фенолов и Cu.

Отношение величин стандартных отклонений показателей для многоводных и маловодных периодов также сильно меняется. Так, наибольшие его значения отмечены для концентраций Cu (1,6) и Zn (1,3). О наличии заметных различий в концентрациях элементов в зависимости от водности свидетельствуют отношения концентраций многоводные/маловодные годы: для Cu оно составляет 1,2, для Zn и УВ – 1,4 (табл. 7.3). Более низкие величины этого отношения характерны для БПК<sub>5</sub> (1,05) и фенолов (1,06).

**Таблица 7.3**

**Изменение потоков ЗВ в створе В. Лебяжье в многоводные, маловодные и средневодные годы (период 1978-2014 гг.)**

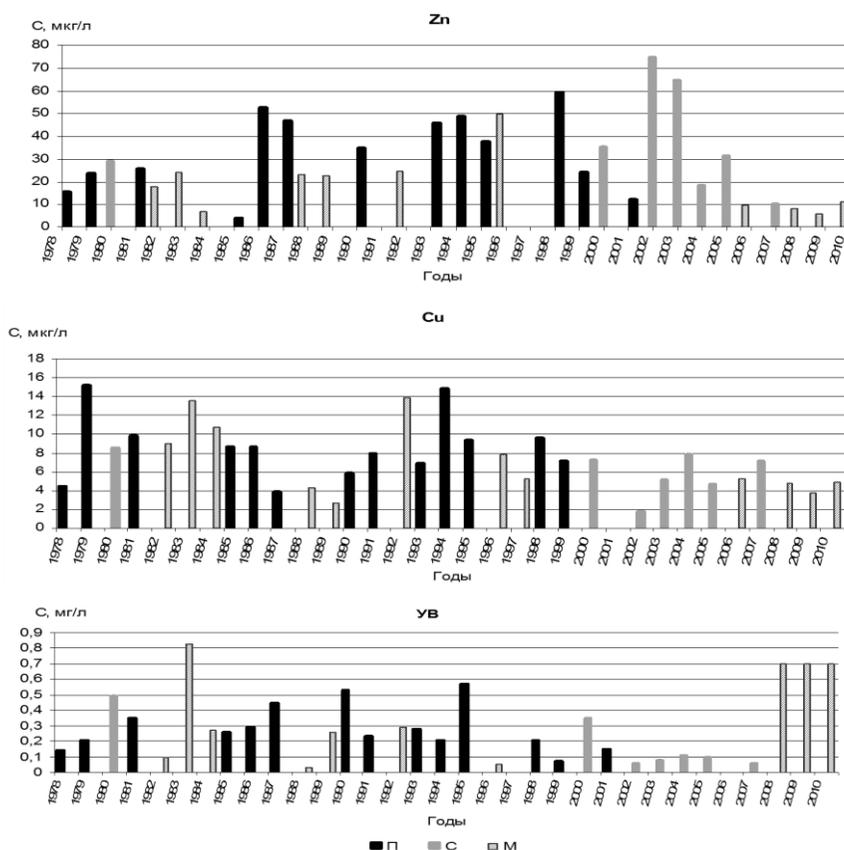
Период	Потоки				
	Cu	Zn	УВ	БПК <sub>5</sub>	Фенолы
	т/год		тыс. т/год		
Многоводные годы	2475±1179	10227±4870	70,9±57	1020±223	1405±1150
Маловодные годы	1387±714	4422±3725	45,5±49	769±134	661±279
Средневодные годы	1528	7056	37,2	791	648
Отношение потоков: много-/маловодные годы	1,8	2,3	1,6	1,3	2,1

Среднемноголетние величины концентраций Cu, Zn, УВ в зависимости от водности превышают величины рыбохозяйственных ПДК в 7,2-8,5 раз(Cu); 2,3-3,3 (Zn) и 3-4 раза (УВ). Анализ среднемноголетних величин концентраций гидрохимических показателей с учетом водности года показал, что среднее содержание УВ в воде существенно различается в многоводные ( $0,20 \pm 0,12$  мкг/л) и в маловодные годы ( $0,3 \pm 0,11$  мкг/л), составляя в средние по водности годы  $0,20 \pm 0,173$  мкг/л. Среднегодовая концентрация Cu для многоводных лет составляет  $8,2 \pm 2,0$  мкг/л, в маловодные годы -  $6,8 \pm 2,8$  мкг/л, в средние по водности годы –  $7,0 \pm 4,3$  мкг/л. Для фенолов зависимость среднемноголетних значениях от водности прослеживается слабо. Концентрации Zn для указанных периодов изменяются аналогичным образом: в многоводные годы они имеют более высокие значения ( $34,3 \pm 18,3$  мкг/л), чем в маловодные (13,9

## ГЛАВА 7. РОЛЬ РЕЧНОГО СТОКА В ФОРМИРОВАНИИ ПОТОКОВ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ

± 13,4 мкг/л). Максимальные концентрации Zn отмечаются в средние по водности годы (35,5 мкг/л). Таким образом, поведение элементов в зависимости от условий водности неоднозначно, в частности, Cu имеет более высокие значения в многоводные годы, УВ – в маловодные, а Zn – в средневодные годы. Как видно из табл. 7.3 различия в потоках ЗВ в многоводные и маловодные периоды более значительны, чем в концентрациях. Наибольшее различие характерно для цинка - (2,3 раза), фенолов – (2,1 раза), и меди – (1,8 раза). Для УВ оно составляет 1,6 раза, и самое низкое – для БПК<sub>5</sub> - (1,3 раза). Таким образом, изменения и концентраций, и величин потоков ЗВ в зависимости от водности значительно различаются для рассмотренных элементов.

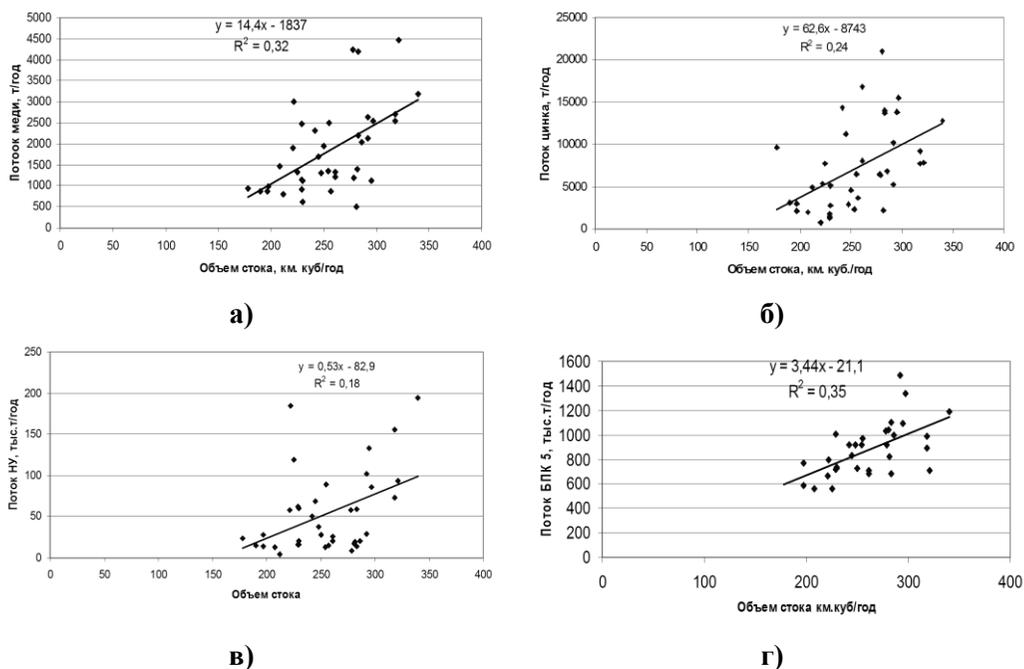
Гистограммы изменения содержания приоритетных веществ (УВ, Cu и Zn) в воде в условиях различной водности года приведены на рис. 7.3.



**Рис. 7.3** Изменение концентраций Zn, Cu, углеводов в воде р. Волги в створе В. Лебяжье в период 1978–2010 гг. для лет разной водности: П – полноводные годы, С – средневодные годы, М – маловодные годы

## ГЛАВА 7. РОЛЬ РЕЧНОГО СТОКА В ФОРМИРОВАНИИ ПОТОКОВ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ

Общей тенденцией в изменении элементов в многолетнем ряду является снижение концентраций в последние годы. Как видно из рис. 7.3, общая тенденция снижения концентраций с начала 2000 гг. достаточно ярко проявляется в концентрациях Си и УВ, для Zn она выражена менее ярко из-за высоких значений в 2003, 2004 гг. (средние по водности годы). Снижение концентраций веществ в воде Нижней Волги в период с 2000 гг. связано не только с некоторой стабилизацией стока в этот период, но, главным образом, со снижением сброса ЗВ из-за спада производства с 90-х годов (Бреховских и др., 1999б, 2015в; Полонский, Солодовникова, 2009; Характеристика загрязнения..., 2006; Островская и др., 2008; Макарова и др., 2009). Анализ влияния объема стока р. Волги в створе Верхнее Лебяжье на потоки загрязняющих веществ, поступающих в дельту реки в период 1977-2014 г. (рис.7.4), показал наличие связей для рассмотренных элементов.



**Рис. 7.4** Связи потоков загрязняющих веществ с годовым объемом стока в створе Верхнее Лебяжье в период 1977-2014 гг.: а) медь, б) цинк, в) УВ, г) БПК<sub>5</sub>

Наиболее тесная связь отмечена для потоков БПК<sub>5</sub> (корреляционное отношение равно 0,35) и меди ( $R^2=0,32$ ). Более низкие значения корреляционного отношения  $R^2$  отмечены для УВ (0,18) и цинка (0,24). Для рассмотренных связей потоков с объемом годового стока характерен

ГЛАВА 7. РОЛЬ РЕЧНОГО СТОКА В ФОРМИРОВАНИИ ПОТОКОВ  
ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ

достаточно высокий разброс точек на графиках, что свидетельствует о высокой изменчивости и неравномерности гидрохимических показателей. Невысокие отклонения прослеживаются на нижних участках графиков, где величины объема стока невелики.

Полученные различия в концентрациях и потоках ЗВ, классах качества вод, величинах превышений ПДК для многоводных и маловодных лет, их зависимости от обеспеченности объема стока дают представление о тенденциях в развитии процессов загрязнения водных масс при изменении климатических факторов, определяющих величины объема речного стока.

Помимо межгодовых колебаний гидрохимических показателей для створа В. Лебяжье были рассмотрены сезонные колебания стока и концентраций в различные по водности группы лет. Данные об изменении объемов стока в весенний (IV–VI), летний (VII–IX) и зимний (XII–III) периоды для вершины дельты в период 1978–2004 гг. приведены в таблице 7.4.

Таблица 7.4

**Изменение объемов стока р. Волги (км<sup>3</sup>) по сезонам в створе В. Лебяжье в период 1978–2004 гг., км<sup>3</sup>, в знаменателе % от годового стока (по данным (Сводный отчет..., 2006))**

Многолетний сток, км <sup>3</sup> / %	Весна, IV–VI	Лето, VII–IX	Зима, XII–III	Период половодья	
				Объем стока, км <sup>3</sup>	Продолжительность, сут.
268 / 100	111 / 42	87 / 33	69,3 / 26	100	74

Как видно из этой таблицы, различия в сезонных величинах стока достаточно велики и могут оказывать влияние на изменения гидрохимических показателей, так, в период половодья сток выше, чем в зимнюю межень, в среднем за рассмотренный период в 1,6 раза.

Анализ изменения сезонных концентраций в зависимости от водности показал, что для Zn в полноводные годы они выше, чем в маловодные во все сезоны, при этом летом и зимой различия в зависимости от водности года составляют 1,8 и 1,5 раз, соответственно, весной разница прослеживается слабее (табл. 7.5).

Концентрации Cu в многоводные годы весной превышают аналогичные для маловодных лет значения в 1,3 раза. Летом и зимой различия не отмечаются. Концентрации УВ в многоводные годы выше, чем в маловодные годы: летом в 2,8, зимой в 1,9 раза. Концентрации фенолов летом в многоводные годы превышают маловодные годы в 2,4 раза, а весной лишь в 1,3 раза.

**ГЛАВА 7. РОЛЬ РЕЧНОГО СТОКА В ФОРМИРОВАНИИ ПОТОКОВ  
ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ**

Концентрации СПАВ выше в средние по водности и маловодные годы по сравнению с многоводными в 1,7 раза. Аналогичная картина характерна и для концентраций БПК<sub>5</sub>, они также выше в маловодные и средние по водности годы весной и летом, зимой немного выше в многоводные годы.

**Таблица 7.5**

**Изменение годовых и сезонных величин концентраций веществ для многоводных, маловодных и средневодных лет за период 1978–2007 гг. (по данным Росгидромета)**

Параметр	Сезон	Многоводные годы	Маловодные годы	Средневодные годы	Отношение многоводн. маловодные
Медь, мкг/л	Весна	8,0	6,2	8,0	1,3
	Лето	6,0	5,8	8,0	1,03
	Зима	5,8	6,0	8,8	0,97
Цинк, мкг/л	Весна	29,9	31,7	30,9	0,94
	Лето	29,9	16,4	36,2	1,82
	Зима	36,8	24,3	33,2	1,51
УВ, мг/л	Весна	0,20	0,13	0,12	1,54
	Лето	0,17	0,06	0,09	2,83
	Зима	0,23	0,12	0,09	1,92
Фенолы, мг/л	Весна	0,004	0,003	0,004	1,3
	Лето	0,004	0,002	0,003	2
	Зима	0,002	0,002	0,004	1
БПК <sub>5</sub> мгО <sub>2</sub> /л	Весна	3,4	3,9	3,5	0,87
	Лето	2,9	3,1	2,9	0,94
	Зима	3,8	3,7	3,6	1,03

Таким образом, весенние концентрации превышают зимние для Cu в многоводные годы в 1,4 раза, Zn в 1,25, УВ – в 1,3, фенолов в 1,7. В средние по водности годы эти превышения составляют: для Zn 1,2, УВ в 1,9 раза, и в маловодные годы: для Cu – 1,1, Zn – 1,4, УВ – 1,8 раза. Более высокие значения концентраций в весенний период свидетельствуют о более значительной роли бассейна в формировании показателей качества вод Нижней Волги по сравнению с организованными сбросами сточных вод, которые, как было сказано выше, мало меняются в течение года.

Сезонные изменения концентраций ЗВ в зависимости от водности для створа В. Лебяжье выявляются достаточно четко. В многоводные годы концентрации имеют более высокие значения, чем в маловодные во все сезоны, за исключением меди (зима), цинка (весна) и БПК<sub>5</sub> (весна, лето) (табл. 7.5).

Таким образом, анализ влияния объема речного стока на содержание приоритетных загрязняющих веществ на участках Нижней Волги в период с 1978 по 2014 гг. показал, что это влияние прослеживается как в концентрациях, так и потоках ЗВ. Наиболее заметные различия

концентраций для многоводных и маловодных лет отмечаются для Zn, УВ и Си. Для БПК<sub>5</sub> и фенолов различия невелики. Различие в потоках цинка составляет (2,3 раза), фенолов (2,1), меди (1,8), УВ (1,6). Следует отметить, что различия в потоках загрязняющих веществ более значительны, чем в концентрациях элементов. Более высокие значения потоков в многоводные периоды по сравнению с маловодными, свидетельствуют о значительной роли стока в формировании загрязнения вод Нижней Волги и необходимости его учета при прогнозировании качества вод.

Заметные изменения в величинах концентраций элементов отмечены и по сезонам в годы разной водности.

Существенную роль в формировании концентраций веществ в воде Нижней Волги играют процессы на водосборе, в частности, связанные с рассредоточенными источниками. Роль локальной неоднородности площади бассейна в формировании стока и качества вод достаточно велика и именно она формирует особенности зависимости различных характеристик качества вод от водности.

## **7.2 Особенности режима формирования качества вод Нижней Волги**

Выявление закономерностей формирования качества воды Нижней Волги по-прежнему представляет серьезную проблему. И хотя к настоящему времени накоплен достаточно большой материал по гидрохимическим показателям, пока не удастся объяснить причину заметных колебаний этих показателей на отдельных участках реки, даже удаленных от населенных пунктов.

Качество воды р. Волги на участке ниже плотины Волжской ГЭС в значительной степени определяется уровнем загрязнения воды, поступающей из Волгоградского водохранилища. Так, в проведенных ранее исследованиях (Материалы к госдокладу..., 1996; Чуйков и др., 1996) утверждалось, что до 98 % ЗВ поступает в низовья р. Волги с транзитным стоком. В то же время отмечается, что содержание многих ЗВ возрастает к вершине дельты.

Рассмотрим динамику содержания приоритетных ЗВ по отдельным участкам реки, на границах которых производился отбор проб воды (всего выделяем 7 участков от Волгоградского ГУ до г. Астрахани). Протяженность 1-го участка (от верхнего бьефа ГУ (г. Волжский) до границы между Волгоградской и Астраханской областями (с. Светлый Яр) составляет около 60 км. Далее следуют участки Светлый Яр–Ушаковка (20 км), Ушаковка–Черный Яр (136 км), Черный Яр–Цаган-Аман (77 км), Цаган-Аман–В. Лебяжье (56 км), В. Лебяжье–АЦКК (60 км), АЦКК–Ильинка (ниже г. Астрахани, 25 км).

## ГЛАВА 7. РОЛЬ РЕЧНОГО СТОКА В ФОРМИРОВАНИИ ПОТОКОВ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ

Первый из участков включает в себя города Волгоград и Красноармейск. Казалось бы, что за счет влияния этих городов качество воды в реке должно претерпеть заметные изменения. Однако данные наблюдений не подтверждают это.

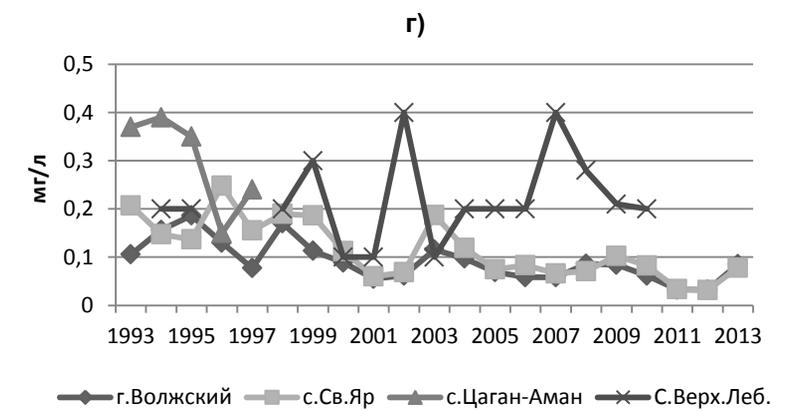
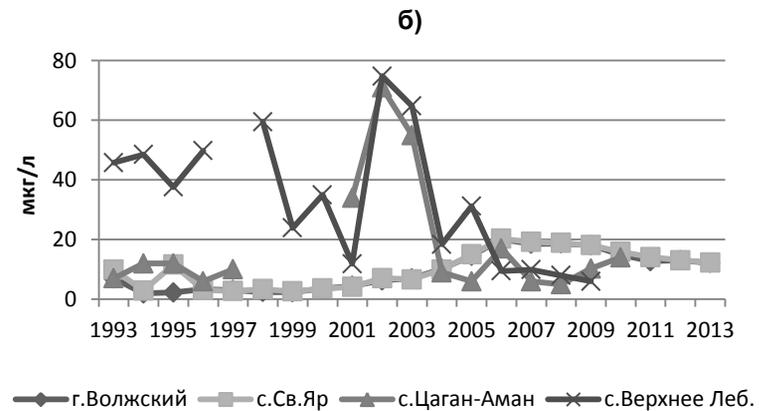
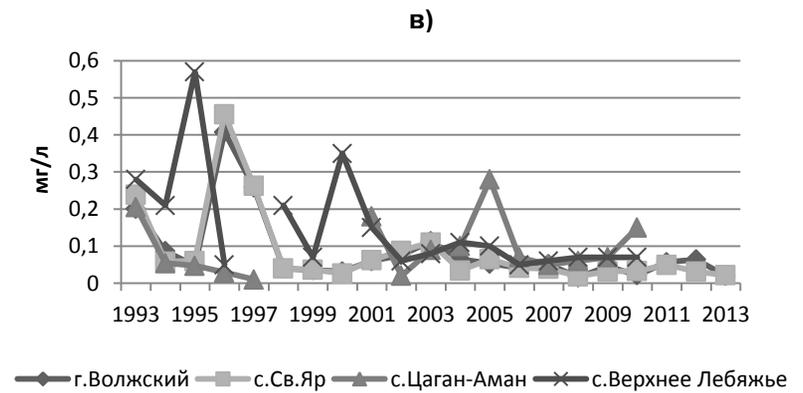
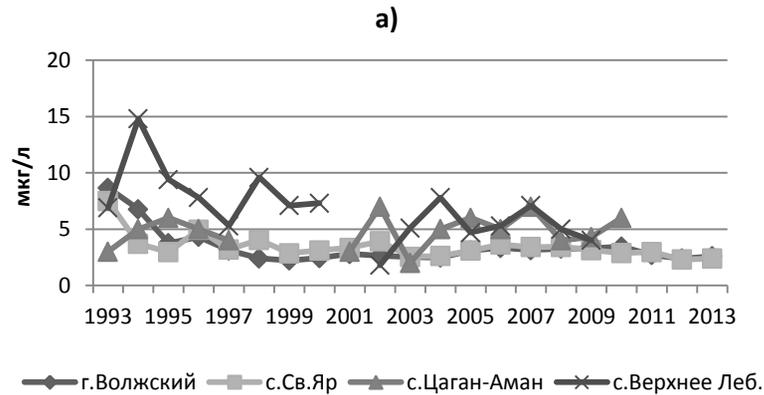
Так, сопоставление среднегодовых величин концентраций Fe, Zn, Cu, Ni, Mn в начале и в конце участка показывает их хорошее совпадение (1995–1996 гг.) (Государственный доклад, 1997). Концентрации Zn, Cu и Ni практически не меняются и в среднемноголетних величинах (1990–1996 гг.) (табл. 7.6), что дает возможность сделать вывод о том, что наличие крупного промышленного центра мало сказывается на качестве воды ниже по течению.

**Таблица 7.6**  
**Содержание тяжелых металлов (мкг/л) в верхнем бьефе Волгоградского водохранилища и в р. Волге (с. Светлый Яр) за период 1990–1996 гг.**

Элементы, мкг/л	Водоохранилище	р. Волга
Цинк	7,1	7,3
Медь	4,7	4,7
Никель	4,4	4,0
Марганец	6,0	7,0
Железо	130	120

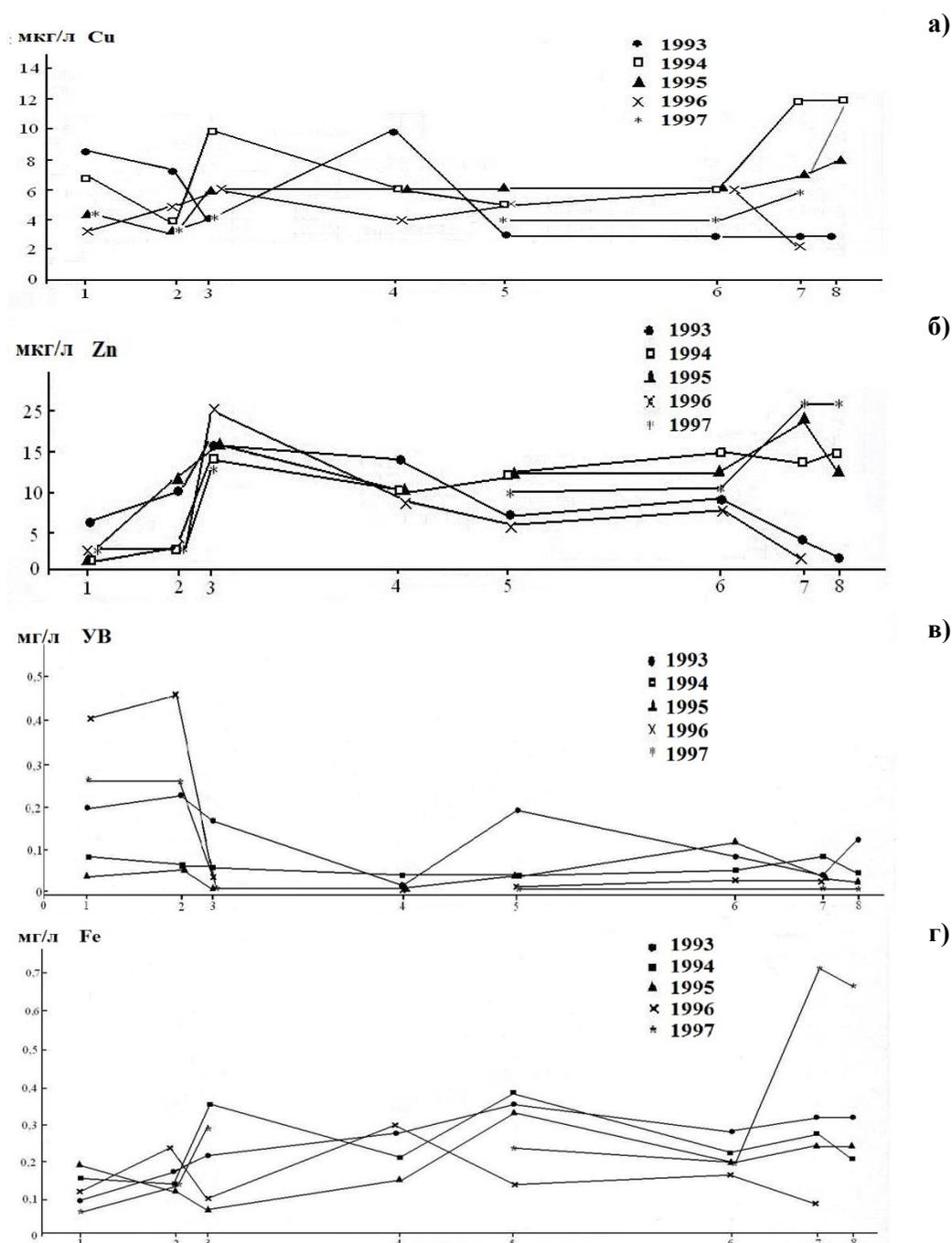
Анализ осредненных за более поздний период (1993–2013 гг.) величин концентраций некоторых ЗВ в верхнем бьефе гидроузла (г. Волжский) и на границе областей (с. Светлый Яр) в основном подтверждает их достаточно хорошее совпадение для Cu, Zn и УВ (рис. 7.5, а-в). Из рисунков видно, для Cu наблюдается совпадение в 19 случаях, иногда концентрации в Светлом Яре были явно ниже или равны концентрациям в г. Волжский (более 80%); для Zn – совпадение в 20 случаев (95%); для УВ – совпадение в 18 и снижение в 2 случаях (в целом около 95%). Для Fe<sub>общ</sub> такая закономерность проявляется только после 2000 г. (рис. 7.5, г). На этих же графиках представлены данные для створов Цаган-Аман и В. Лебяжье (вершина дельты), показывающие сложность и неоднозначность процессов, происходящих ниже по течению.

В отдельные годы здесь может наблюдаться как явное увеличение, так и заметное снижение содержания различных элементов (рис. 7.6). Так, за период 1993–1997 гг. концентрация Cu снижалась в 4-х из 5-ти случаев, тогда как у Zn в 3-х случаях отмечалось увеличение концентрации, а в 2-х случаях – ее равенство. Содержание УВ оставалось практически постоянно (только в одном случае наблюдался прирост порядка 10%). Содержание Fe<sub>общ</sub> в 3-х случаях возрастало, а в 2-х убывало (Материалы к госдокладу..., 1996).



**Рис. 7.5** Изменение концентраций меди (а), цинка (б), УВ (в) и железа общего (г) в воде Нижней Волги на различных станциях в период с 1993 по 2013 гг.

ГЛАВА 7. РОЛЬ РЕЧНОГО СТОКА В ФОРМИРОВАНИИ ПОТОКОВ  
ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ



**Рис. 7.6** Изменение среднегодовых концентраций меди (а), цинка (б), УВ (в) и железа общего (г) по длине руслового участка Нижней Волги по данным наблюдений Росгидромета в период 1993-1997 гг.

Станции: 1 - г. Волжский, 2 - с. Светлый Яр, 3 - с. Ушаковка, 4 - с. Черный Яр, 5 - п. Цаган-Аман, 6 - с. Верхнее Лебяжье, 7 - г. Астрахань, (ЦКК), 8 - г. Астрахань (с. Ильинка)

На втором, самом коротком участке, наблюдался резкий рост концентраций Cu (до 3-х раз) и Zn (до 10-ти раз), причем для Zn это явление было характерно за все годы указанного периода (для Cu в одном случае отмечалось снижение содержания).

В то же время содержание УВ в воде всегда заметно уменьшалось (в отдельных случаях до 10-ти раз), а содержание Fe<sub>общ</sub> в 3-х случаях возрастало, а в 2-х убывало.

На последующих участках в целом наблюдалась тенденция к снижению содержания анализируемых ЗВ (за исключением одного случая для Cu). Далее начиная от пос. Цаган-Аман до с. В. Лебяжье величины концентраций Cu практически не изменялись. Частично это относилось и к Zn, хотя в отдельные годы отмечался их рост.

В случае УВ наблюдалось как равенство концентраций, так и их уменьшение и увеличение. Наконец, на двух последних участках от вершины дельты до г. Астрахани (АЦКК) и нижней границы города (с. Ильинка) вновь обнаруживались резкие скачки содержания ЗВ, причем как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения. Что касается разности величин концентраций на границах участков, то она изменяется в достаточно широком диапазоне (табл. 7.7).

Максимальный рост концентраций стабильно наблюдается на 2-м, самом коротком участке: для Zn – до 16,9 мкг/л, для Cu – до 6,3 мкг/л. На всех остальных участках отмечается как увеличение, так и уменьшение концентраций. Интересно отметить, что здесь же в течение всего периода происходит снижение содержания УВ (максимально – на 0,42 мг/л).

Все сказанное выше можно проиллюстрировать с помощью графика, на котором представлены удельные величины роста или убывания концентраций на 1 км участка. Такой график для Cu и Zn представлен на рис. 7.7, где показаны эти величины, измеряемые в единицах (мкг/л)/км.

Этот рисунок подтверждает, что максимальные изменения показателей происходят на 2-м участке (Светлый Яр – Ушаковка) протяженностью всего 20 км и на последних участках, начиная от вершины дельты (с. В. Лебяжье). При этом, если в первом случае практически всегда наблюдается рост концентраций, то во втором отмечается как их увеличение, так и уменьшение.

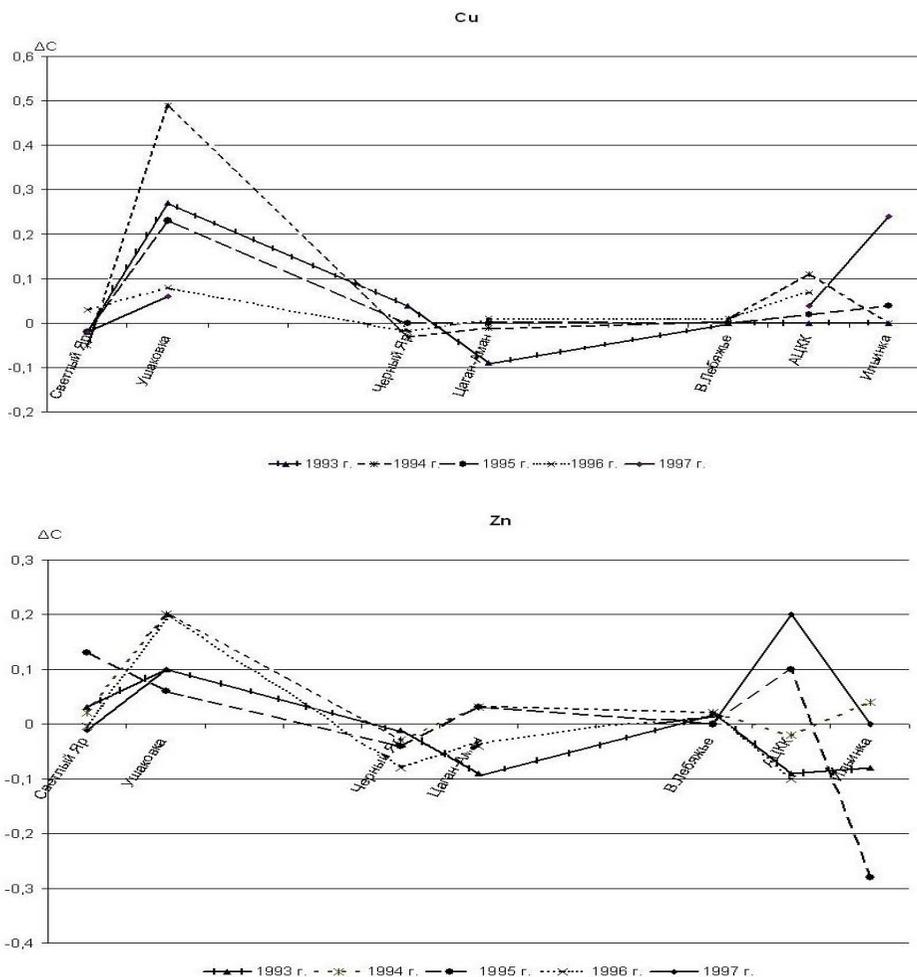
Таблица 7.7

Разница концентраций Zn, Cu, УВ, Fe<sub>общ</sub> между границами участков в 1993–1997 гг.

	Годы	Участки						
		Волжский-Светлый Яр	Светлый Яр-Ушаковка	Ушаковка-Черный Яр	Черный Яр-Цаган-Аман	Цаган-Аман-В.Лебяжье	В.Лебяжье-АЦКК	АЦКК-Ильинка
<b>Zn</b>	1993	2	7	-2	-7	2	-5	-2
	1994	1	11,1	-4	2	2	-1	1
	1995	8,2	4,4	-6	2	0	7	-7
	1996	-0,27	16,9	-11	-3	2	-7	н.д.
	1997	-0,35	10,2	н.д.	н.д.	0	10	0
<b>Cu</b>	1993	-1,2	3,5	6	-7	0	0	0
	1994	-3,1	6,3	-4	-1	1	6	0
	1995	-1,3	3	0	0	0	1	1
	1996	1,8	1,05	-2	1	1	4	н.д.
	1997	-1,1	0,8	н.д.	н.д.	0	2	6
<b>УВ</b>	1993	0,04	-0,08	-0,122	0,171	-0,116	-0,038	0,08
	1994	-0,03	-0,004	-0,011	0,009	0,003	0,021	-0,027
	1995	0,01	-0,037	0,002	0,022	0,069	-0,077	-0,006
	1996	0,05	-0,42	-0,03	0,019	0,009	0,002	н.д.
	1997	0	-0,25	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	0,005
<b>Fe<sub>общ</sub></b>	1993	0,07	0,05	0,06	0,08	-0,09	0,05	-0,01
	1994	-0,01	0,22	-0,16	0,18	-0,16	0,05	-0,07
	1995	0,01	-0,03	0,05	0,19	-0,14	0,04	0
	1996	0,17	-0,15	0,2	-0,15	0,03	-0,08	н.д.
	1997	0,03	0,14	н.д.	н.д.	-0,05	0,54	-0,06

Примечание: уменьшение (-), увеличение (+), н.д. – нет данных

## ГЛАВА 7. РОЛЬ РЕЧНОГО СТОКА В ФОРМИРОВАНИИ ПОТОКОВ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ



**Рис. 7.7** Изменение удельных концентраций меди и цинка на участке реки от с. Ушаковка до с. Ильинка (мкг/л на км) в период с 1993 по 1997 гг.

Становится очевидным, что по отдельным годам трудно выявить какую-либо общую закономерность. Поэтому рассмотрим среднесноголетние величины показателей по участку Нижней Волги. Для этого используем тот же ряд 1993–1997 гг. и сравним его с более поздним за 2003–2010 гг. (рис. 7.8). На этом графике в первый период четко прослеживается рост концентраций Cu и Zn на 2-м участке с последующим их уменьшением к Цаган-Аману. Далее для Zn прослеживается некоторый подъем к вершине дельты с последующим понижением к г. Астрахани, а содержание Cu непрерывно возрастает. Во второй период картина заметно меняется: во-первых, существенно увеличивается содержание Zn как на 1-м участке, так и на последних; во-вторых, содержание Cu на 1-м участке стало явно ниже, чем в 1-й период, а на последних участках концентрация

ГЛАВА 7. РОЛЬ РЕЧНОГО СТОКА В ФОРМИРОВАНИИ ПОТОКОВ  
ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ

Си увеличилась, и ее величины практически совпали с величинами для 1-ого периода (за исключением последнего пункта с. Ильинка). В целом же содержание Си, начиная от г. Волжского до вершины дельты, даже слегка уменьшилось в 1-й период и увеличилось в 1,7 раза во 2-й период. Соответственно, содержание Zn увеличилось в 3,5 раза в 1-й период и в 1,2 раза во 2-й период.

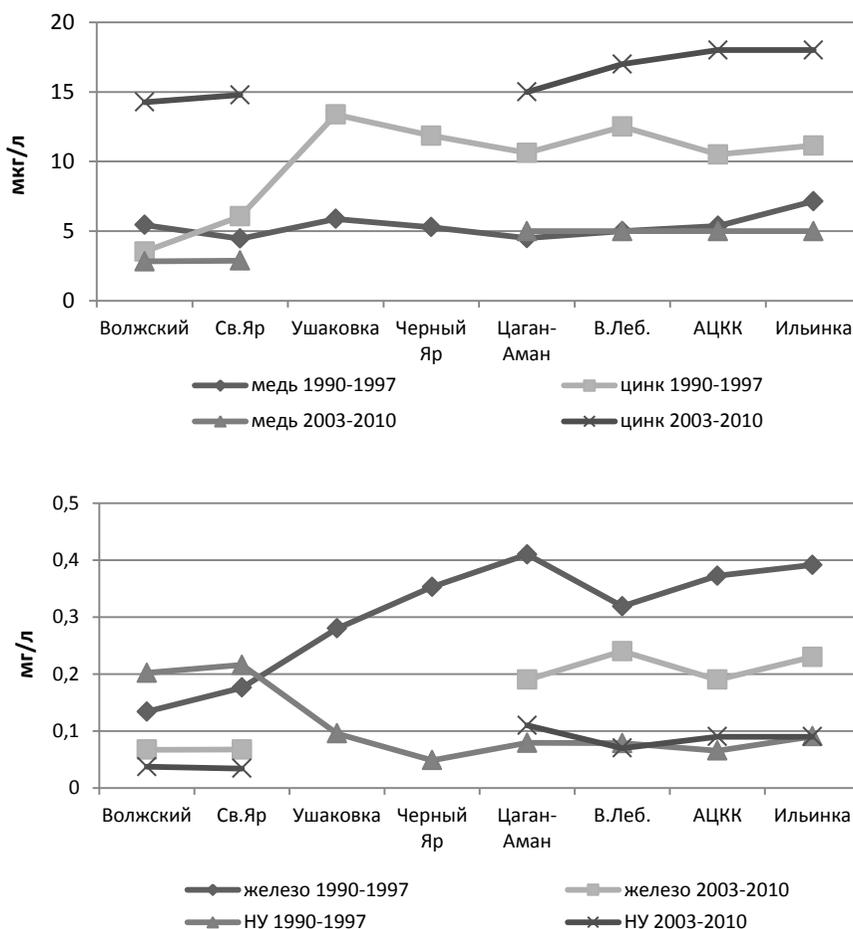


Рис. 7.8 Сравнение изменений концентраций загрязняющих веществ по длине Нижней Волги в периоды 1990-1997 и 2003-2010 гг.

Что касается углеводов, их содержание резко уменьшается к вершине дельты (в 2,7 раза) в 1-й период и возрастает в 2,5 раза во 2-й период. Но здесь необходимо учитывать, что содержание УВ на 1-м участке во 2-й период было в 7,3 раза меньше, чем в 1-й период. Концентрация  $Fe_{общ}$  на Нижней Волге в период 2003–2010 гг. была в среднем в 2 раза ниже, чем в более ранний период, но соотношение

величин концентраций в исходном пункте и в вершине дельты сохранилось (наблюдается рост примерно в 3 раза).

Из всего сказанного выше следует, что прогноз качества воды Нижней Волги на отдельные годы весьма затруднен. Конечно, среднесуточные величины гидрохимических показателей служат определенной исходной базой для прогноза, но делать на основании этого конкретные выводы очень сложно. Рассмотрим возможные причины такого поведения приоритетных ЗВ в водах Нижней Волги.

Что касается г. Волгограда, то выше уже отмечалось, что его влияние практически не проявляется в расположенном ниже створе Светлый Яр. Этот факт был отмечен и в ходе корабельных экспедиций ИВП РАН в 1997–1998 гг. Тогда анализы проб воды показали, что концентрации практически всех ЗВ в Светлом Яре были существенно ниже, чем в нижнем бьефе ГУ: Cu, Pb, Mn – в 1,5–2,0 раза, Zn – 1,3 раза. Исключение составляли УВ, их содержание увеличивалось почти в 2 раза (Бреховских и др., 1999б), что объяснялось влиянием нефтяных терминалов, расположенных в нижнем бьефе ГУ.

Оценка влияния сточных вод г. Волгограда на качество воды с помощью математического моделирования процесса переноса ЗВ (соединения меди, УВ) в реке, поступающих из очистных сооружений и с ливневым стоком с территории города (Бреховских и др., 2002а) показала, что при штатном режиме сбросов зона загрязнения распространяется на небольшое расстояние вниз по течению (до 3 км). В варианте аварийного сброса ( $10\text{ м}^3/\text{с}$ ) зона загрязнения существенно увеличивается: фоновое значение концентрации меди достигается через 80 км. Аналогичные выводы были получены и для г. Астрахани, где суммарный расход сточных вод 3-х очистных сооружений существенно меньше ( $1,4\text{ м}^3/\text{с}$ ). Кроме того, зона влияния города была определена экспериментально в ходе корабельных экспедиций (Проблемы качества вод..., 2013; Бреховских и др., 2011). На основании измерений содержания ряда веществ (Cu, Zn, Hg, УВ) было установлено, что размеры этой зоны не превышают 25–30 км.

Что касается других источников загрязнения, то, очевидно, что приоритетные ЗВ (соединения ТМ и УВ) могут поступать в реку в основном со сбросами промышленных сточных вод и за счет водного транспорта. Все поселки и фермы могут сбрасывать лишь бытовые сточные воды, содержащие в основном органические вещества и соединения азота и фосфора. Если говорить о диффузных источниках в виде сельхозугодий, то их роль остается невыясненной. Во всяком случае, с учетом климатических условий в регионе наличие таких источников могло бы проявиться, скорее всего, в период половодья. Однако весенние концентрации Cu, Zn и УВ лишь в отдельных случаях превышают

концентрации в остальные сезоны (Бреховских и др., 2011).

Определенную роль в изменении содержания ЗВ в воде играют русловые процессы, размыв берегов, вынос из донных отложений. Наличие в потоке гряд приводит к неравномерному распределению глубины и скоростей течения и создает неравномерное распределение и пульсацию скоростей движения наносов (Россинский, Дебольский, 1980; Бреховских и др., 1999б). Сорбированные на частицах ЗВ переходят в воду лишь в случаях резкого изменения окислительно-восстановительных условий, в частности резкого снижения величины рН. Перенос в потоке таких элементов как Cu, Co и др. происходит, главным образом, за счет тонкодисперсной составляющей, которая вносит минимальный вклад в общую массу взвешенного вещества (Бреховских и др., 2010а). Что касается Zn, то, как уже отмечалось выше, его основную массу составляют растворимые формы, которые могут поступать из порового раствора.

В частности, на участке 0–14 км ниже плотины ГУ явно выражено переформирование русла: здесь отмечен интенсивный размыв островов и изменение положения главного рукава (Коротаев и др., 2008). Ниже Ушаковки, на участке протяженностью около 30 км, отмечается интенсивное переформирование русла с частой изменчивостью типов русла и большими скоростями русловых деформаций (средняя скорость размыва пойменных берегов 15–20 м/год). Авторы указанной работы считают, что на участке нижнего бьефа протяженностью 0–20 км следует ожидать выноса ЗВ из ДО в связи с интенсивным размывом. Однако, как показали экспедиционные исследования, резкое увеличение содержания взвешенного вещества и концентраций ТМ наблюдалось примерно в 80 км ниже плотины (Бреховских и др., 1999б). Следовательно, можно полагать, что процессы переформирования русла в среднемноголетнем плане не приводят к росту концентраций ЗВ в воде Нижней Волги.

Содержание ЗВ в ДО Нижней Волги неравномерно по сечению реки, часто отмечается увеличение концентраций в прибрежной зоне. В распределении ТМ в ДО по длине реки прослеживается рост концентраций на участке от г. Волгограда до вершины дельты, а затем их снижение к г. Астрахани. Максимальные концентрации ТМ наблюдались на участках с большим содержанием мелких фракций, а также глин и суглинков. Так, содержание мелких фракций (менее 0,1 мм) в ДО в зоне правого берега в среднем составляло 21,4%, а в зоне левого – только 4,6%. В результате концентрации Cu, Zn и Ni в ДО у правого берега в некоторых створах (в частности, Ушаковка и В. Лебяжье) превышали аналогичные показатели у левого берега в 5–10 раз (Проблемы качества вод, 2013).

Анализ содержания элементов за период 1997–2008 гг. показал, что в целом трудно выделить какой-либо тренд в концентрациях, а это дает основание предположить, что на русловом участке реки не происходит

ярко выраженного накопления ТМ в донных отложениях (Бреховских и др., 2010а). При размыве ДО увеличивается содержание взвешенных веществ в воде, но концентрация растворенных форм ТМ остается прежней, поскольку процесс десорбции в равновесных условиях не происходит. Конечно, содержание взвешенных форм при этом возрастает, во всяком случае, для меди, которая переносится в основном на взвеси: в среднем для всего участка Нижней Волги 77% (Бреховских и др., 1999б). В то же время большая часть Zn находится в растворенном виде (до 78%).

Оценка влияния объема стока на гидрохимические характеристики выполнялась с использованием данных Росгидромета для створа В. Лебяжье за период 1978–2007 гг. Она показала, что среднемноголетние значения концентраций различаются в многоводные и маловодные годы (Проблемы качества вод..., 2013). Так, Cu и УВ имеют более высокие концентрации в многоводные годы по сравнению с маловодными и средними по водности годами, а для Zn максимальные значения отмечаются в средние по водности года. В то же время, если анализировать динамику показателей за период 2001–2010 гг. по 5 створам (Цаган-Аман, В. Лебяжье, Астрахань-ЦКК, Астрахань-ПОС и Астрахань-Ильинка), указанная зависимость выполняется далеко не всегда (рис. 7.9).

Следует отметить, что в этом ряду 2001 и 2007 гг. были многоводными (объем стока больше 280 км<sup>3</sup>/год), а 2006 и 2010 гг. характеризовались минимальными объемами стока (207 и 196 км<sup>3</sup>/год). И здесь уже видно, что концентрация Cu достигает максимальных значений в годы средней водности (2002 и 2005 гг.); концентрация УВ максимальна только в 2001 г., а в 2007 г. ее величины практически совпадают с величинами для маловодных лет. Что касается Zn, его содержание было максимальным в среднеклиматические годы (2002–2003 гг.), а в остальные годы различия были относительно небольшими. Следовательно, данный фактор, т.е. объем годового стока, также не может объяснить пространственно-временные распределения ЗВ в воде на Нижней Волге.

Таким образом, анализ имеющихся к настоящему времени данных по концентрациям некоторых приоритетных для Волги ЗВ (медь, цинк, УВ) и попытки объяснить их пространственно-временное изменение за счет различных факторов пока не дают оснований для надежных прогнозных оценок на ближайшую перспективу. Резкое увеличение концентраций ЗВ на коротком участке на данный момент не может быть объяснено без детальных исследований как внутриводоемных процессов, так и ситуации на водосборе. Также трудно поддается объяснению и факт резкого уменьшения концентраций отдельных ЗВ на том же коротком участке. Соединения металлов являются консервативными элементами и их содержание может уменьшаться только за счет разбавления. Очевидно, что для выявления тонких деталей внутриводоемных процессов на Нижней

ГЛАВА 7. РОЛЬ РЕЧНОГО СТОКА В ФОРМИРОВАНИИ ПОТОКОВ  
ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ

Волге нужны более детальные экспедиционные исследования.

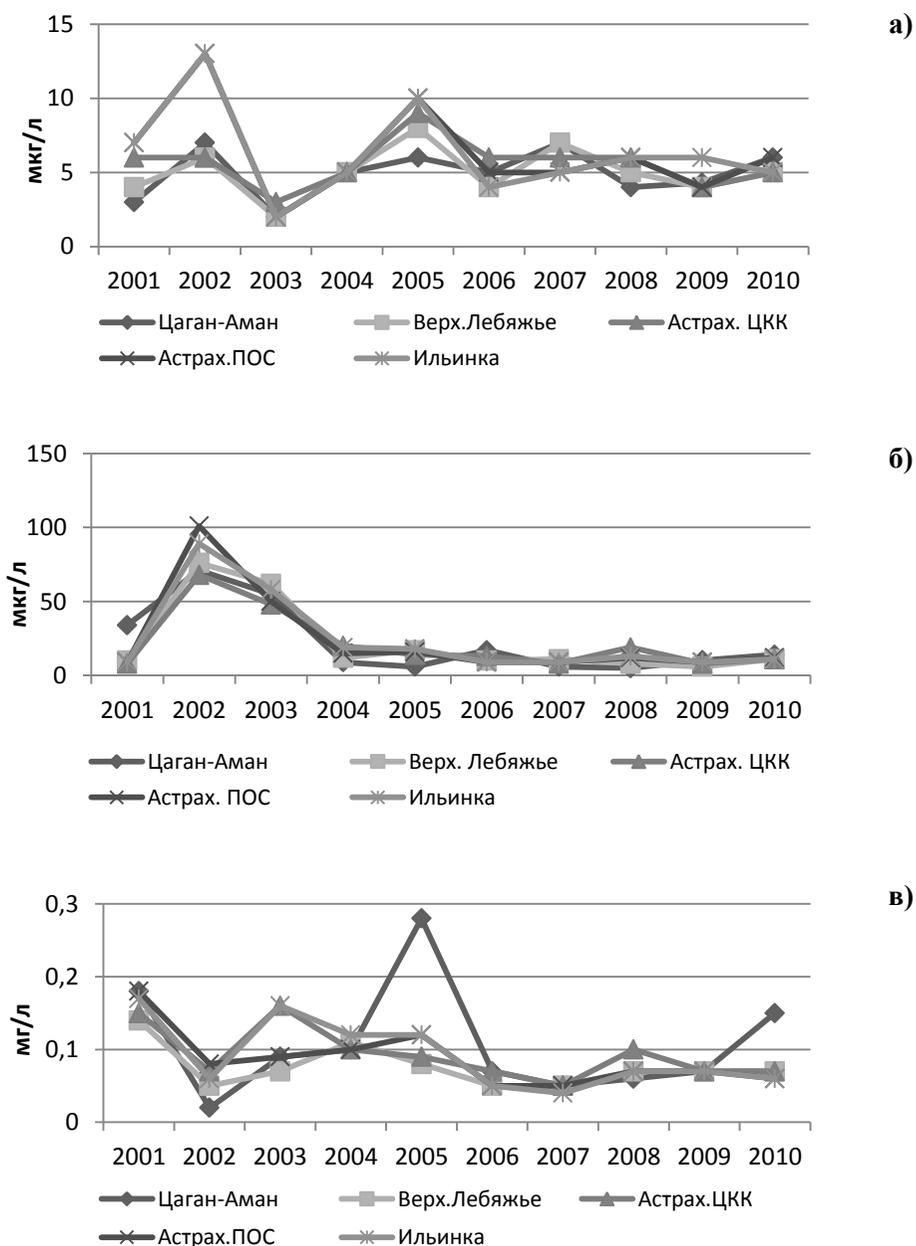


Рис. 7.9 Многолетние изменения концентраций меди (а), цинка (б) и УВ (в) на станциях Нижней Волги в период с 2001 по 2010 гг.

### **7.3 Влияние речного стока на распределение тяжелых металлов в водах устьевого взморья**

Поскольку основной поток ЗВ поступает в Северный Каспий со стоком р. Волги, то объем этого стока безусловно должен сказываться на процессах, происходящих в зоне смешения речных и морских вод.

Значительные изменения физико-химических условий в этой зоне, играющей роль геохимического барьера, способствуют трансформации соединений ТМ, находящихся во взвешенной и растворенной формах. Большие градиенты изменения скоростей течения, температуры, солености и т.д. приводят к осаждению основной массы взвешенных веществ, возникновению процессов коагуляции и флокуляции коллоидов, изменению адсорбционно-десорбционных процессов, которые способствуют выводу ряда веществ из цикла активной миграции. Так, скорость стоковых течений Волги на устьевом взморье составляет 1,5 м/с, а у свала глубин – 0,15 м/с (Бондаренко, 1993).

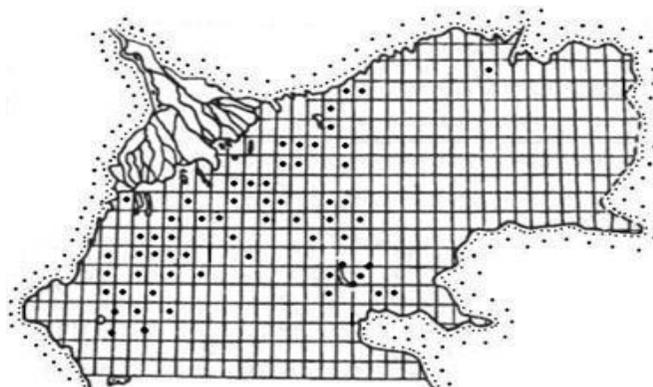
В речных водах большинство элементов находится во взвешенной форме, а в морских – в растворенной. К тому же в морских взвесах резко падает доля силикатной и обломочной форм металлов и возрастает значение подвижных форм (Гордеев, 1983; Демина и др., 1978). Процесс механического разноса и фракционирования твердых фаз, поступивших с берега с речным стоком, в зоне смешения сменяется более сложным процессом биогеохимического удаления главной (растворенной) части элементов и перевода ее в донные отложения. Наиболее важную роль в трансформации соединений ТМ в зоне смешения играет соленость, которая в конечном итоге и определяет поток растворенных форм ТМ в Северный Каспий (Лапин, Красюков, 1986; Скопинцев, 1947; Устьевая область..., 1998).

Как известно, по величине солености и ее пространственному распределению на взморье Волги выделяются три основные зоны: пресных (или почти пресных) вод (0,3–2 ‰), смешанных речных и морских вод (2–12 ‰) и морских вод (> 12 ‰) (Каспийское море, 1986; 1989; 1990). Границы этих зон и их площади сильно изменяются во времени в зависимости от речного стока реки и ветра. В связи с неравномерным распределением речных вод по акватории Северного Каспия наиболее интенсивное смешение происходит в его западной части. Наибольшие градиенты солености здесь могут достигать 1 ‰ на километр (Каспийское море, 1986). Область с соленостью 2–10 ‰ получила название гидрофронта, его ширина составляет 20–60 км, (иногда и больше). До и после гидрофронта соленость меняется относительно медленно.

Основная часть зоны смешения вод, выделяемая в диапазоне 2–8 ‰ располагается между изобатами 3–8 м, вся зона – между изобатами 3–14 м

(Каспийское море, 1986; 1990; Лапин и др., 1990; Устьевая область..., 1998). В поверхностном слое зона смешения вод может мигрировать в зависимости от стока Волги в пределах 130–180 км от морского края дельты, а на горизонте 5 м и ниже – в пределах 100–130 км. (Устьевая область..., 1998). От стока Волги зависит и площадь зоны смешения вод.

Экспедиционные исследования распределения ТМ в воде дельты р. Волги и в мелководной зоне ее устьевого взморья выполнялись в маловодный 1996 г. и средневодный 1997 г.. Схема расположения станций отбора проб воды приведена на рис. 7.10. Сетка квадратов, по которой велись расчеты, имеет размеры: 13 км по широте и 18 км по долготе.



**Рис. 7.10** Схема отбора проб воды в Северном Каспии в 1996 и 1997 гг.

Исследовалось содержание Cu, Zn, Fe, Mn, Ni, Pb, Co в растворенной (1996, 1997 гг.) и во взвешенной (1997 г.) формах. Кроме того, измерялись соленость, температура воды, pH, содержание растворенного в воде кислорода O<sub>2</sub> с использованием стандартных методов. Методика определения содержания ТМ приведена в работе (Бреховских и др., 1999б).

Анализ материалов показал, что для северной части Каспийского моря характерны существенные различия в расположении зоны гидрофронта и солености вод, что обусловлено, главным образом, различиями водности р. Волги (Бреховских и др., 2006б).

Сток р. Волги подвержен значительным межгодовым колебаниям. В частности, в сравнительно короткий период 1994–1997 гг. его величины изменялись от 178 км<sup>3</sup> (1996 г.) до 339 км<sup>3</sup> (1994 г.). В 1997 г. сток р. Волги составлял 243 км<sup>3</sup>, т.е. был близок к среднемугодовому (~241 км<sup>3</sup>).

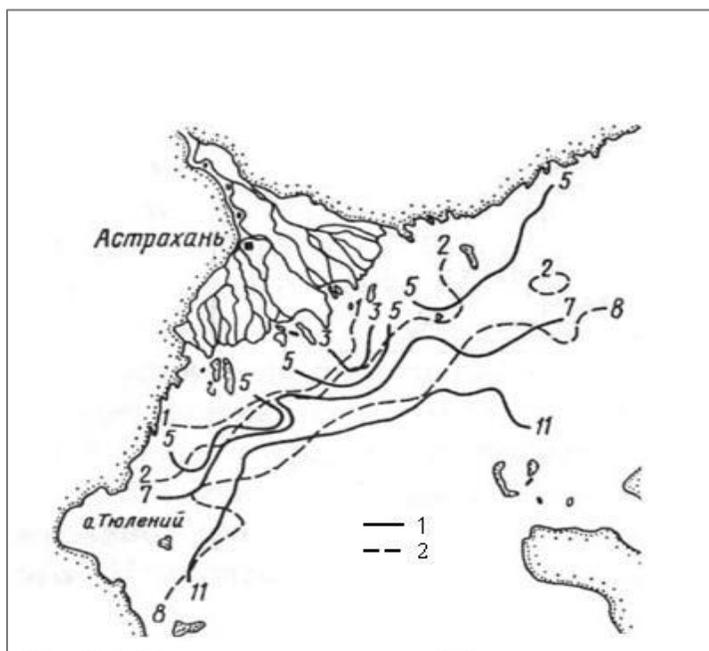
Вследствие достаточно большого и продолжительного половодья в 1997 г. произошло распреснение вод северной половины западной части Каспийского моря, осолоненной в 1996 г. Режим солености способствовал формированию единого гидрофронта, прослеживавшегося вдоль

## ГЛАВА 7. РОЛЬ РЕЧНОГО СТОКА В ФОРМИРОВАНИИ ПОТОКОВ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ

волжского взморья, северной части уральской бороздины и вплоть до восточного побережья. В 1997 г. отмечалось более значительное проникновение трансформированных волжских вод, следовательно, и органического вещества, по всему фронту в приглубую зону западной части Северного Каспия.

Эти процессы отразились в показателях содержания  $O_2$ . В 1997 г. в западной мелководной зоне Каспия наблюдалось уменьшение насыщения  $O_2$  по сравнению с 1996 г. Наименьшее насыщение отмечалось в районе о. Укатный, минимальное значение (84%) наблюдалось в придонном слое в районе Волго-Каспийского канала (ВКК), при этом  $17,4 \text{ км}^2$  площади дна западной приглубой зоны были охвачены гипоксией, здесь насыщение  $O_2$  уменьшалось до 20%.

В условиях низкой водности 1996 г. изогалины 2–8 ‰ были сдвинуты к краю дельты р. Волги, а при средней водности в 1997 г. они располагались мористее (рис. 7.11).



**Рис. 7.11** Распределение солёности (‰) в воде на устьевом взморье Волги в 1996 г. (1) и в 1997 г. (2)

Экстремально низкий сток р. Волги в 1996 г. привел к значительному сокращению опресненной зоны (0–8 ‰), на западе она составила  $14,3 \text{ тыс. км}^2$ , на востоке –  $46,6 \text{ тыс. км}^2$ . Трансформированные среднекаспийские воды располагались вблизи авандельты р. Волги, образуя меандрирующие горизонтальные структуры в зонах разгрузки вод

**ГЛАВА 7. РОЛЬ РЕЧНОГО СТОКА В ФОРМИРОВАНИИ ПОТОКОВ  
ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ**

основными банками (Главным, Гандуринским, Белинским, Иголкинским). Это привело к сокращению зоны с соленостью 0–2 ‰ (сильно опресненные воды) и зоны с соленостью 2–5 ‰ (буферная зона). Однако достаточно большой оставалась зона «критической» солености 5–8 ‰.

Распределение концентраций ТМ в воде устьевого взморья р. Волги отличается высокой пространственной и временной изменчивостью (табл. 7.8). Как видно из этой таблицы, в 1996 г. содержание растворенных форм Zn и Cu в воде превышало рыбохозяйственные ПДК, а содержание Pb и Mn было значительно ниже ПДК, что соответствует данным, приведенным в работах (Лапин и др., 1990; Устьева область..., 1998).

**Таблица 7.8**  
**Содержание (мкг/л) растворенных и взвешенных форм ТМ в воде Северного Каспия**

Металл	1996 г.					1997 г.				
	Min	Max	Среднее	$\sigma$	$C_v$ , %	Min	Max	Среднее	$\sigma$	$C_v$ , %
Cu	5,9	21,5	11,9	4,1	34	Сл.	47,5	15	17,6	117
	-	-	-	-	-	3,8	7,7	6	1,4	23
Zn	19	81	45,5	15,9	35	Сл.	35,7	13,7	11,4	84
	-	-	-	-	-	1,4	15	5,3	3,5	66
Fe	-	-	-	-	-	2	162	59	56	95
	-	-	-	-	-	74	1346	412	410	99
Mn	4	11	7,5	2,2	30	0,5	27,4	8	6,7	83
	-	-	-	-	-	8	101	51	27	53
Ni	-	-	-	-	-	0,1	30,4	11,6	9,2	79
	-	-	-	-	-	2,9	7,9	5	1,3	25
Pb	0,04	10,6	3,0	3,3	110	Сл.	28,9	5,6	9,6	171
	-	-	-	-	-	2,3	8,5	4,7	1,7	36
Co	-	-	-	-	-	Сл.	7,0	1,9	2,3	121
	-	-	-	-	-	0,32	2,0	0,7	0,46	62

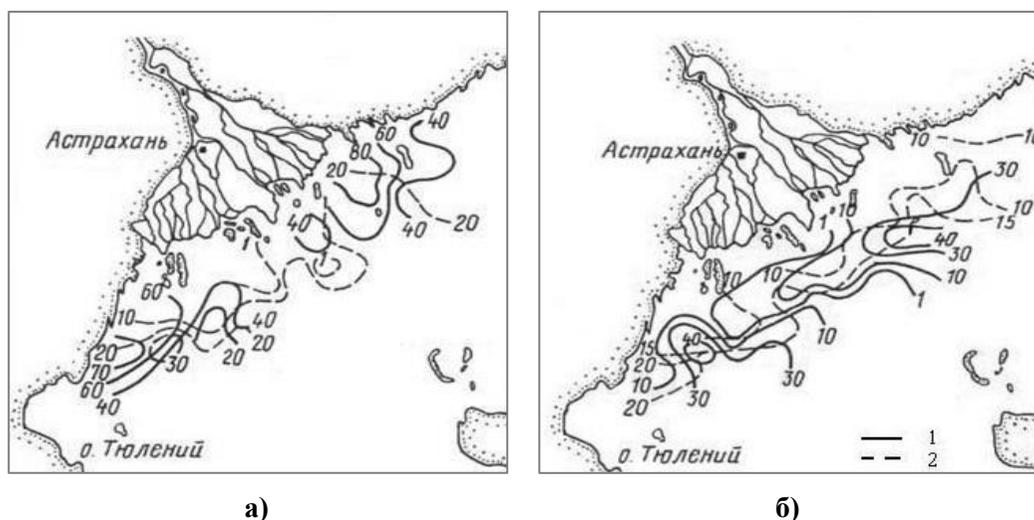
Примечание.  $\sigma$  – среднееквадратическое отклонение;  $C_v$  – коэффициент вариации; Сл. – следы

Согласно многолетним данным, повышенные концентрации растворенных форм Zn, Cu, Mn и Pb приходятся на центральную и восточную части дельты. Сравнение средних концентраций ТМ за 1996 г.

и 1997 г. показало, что содержание Zn в 1997 г. было значительно меньше, чем в 1996 г., а содержание Cu – примерно одинаковым. Незначимы различия средних содержаний также для Mn и Pb. Распределение ТМ в 1997 г. по сравнению с 1996 г. характеризовалось более высокими коэффициентами вариации (особенно для Cu и Pb), что может быть связано с изменением режима солености в связи с различиями стока р. Волги в 1996 и 1997 гг.

Важная роль в миграции ТМ в водах Волги и ее дельты принадлежит взвешенным формам, которые для Fe и Mn являются доминирующими. Zn в водах Волги переносится, как правило, в растворенном виде. Для Cu и Pb обе эти формы могут быть равноценными, их соотношение может сильно варьировать в зависимости от конкретных условий среды и сезона года. Коэффициенты вариации концентраций взвешенных форм металлов для рассматриваемых элементов, за исключением Fe, были значительно меньше, чем для растворенных форм (табл. 7.8).

В пространственном распределении растворенных форм Zn и Cu можно выделить два участка с заметно повышенными концентрациями: это район дампинга ВКК и район о. Укатный (восточная часть устьевого взморья Волги). В центральной части наблюдалось довольно однородное распределение с пониженными концентрациями. В целом же отмечалось увеличение содержания этих металлов по направлению к глубоководью (рис. 7.12).



**Рис. 7.12** Распределение концентрации (мкг/л) растворенных форм цинка (а) и меди (б) в воде устьевого взморья в 1996 (1) и 1997 гг. (2)

Для Pb характерны довольно низкие концентрации на всей исследуемой акватории. Содержание этого микроэлемента заметно убывает с увеличением глубины, при этом его максимальные концентрации наблюдались в западной и центральной части устьевого взморья Волги, особенно в районах, прилегающих к Белинскому каналу. Следует отметить, что изолинии концентраций всех рассматриваемых металлов, за исключением Zn, располагались практически параллельно изогалинам. В 1997 г. распределение Cu и Zn, а также Pb, Ni, Co было в целом аналогично их распределению в 1996 г. с пониженными концентрациями в центральной части устьевого взморья.

В распределении взвешенных форм металлов по акватории отмечалась тенденция снижения их содержания к глубоководью (рис. 7.13). При этом максимум содержания самой взвеси (около 27 мг/л) наблюдался в центральной части устьевого взморья Волги, прилегающей к Кировскому каналу. В восточной части взморья содержание взвеси в среднем составляло 11 мг/л, что ниже среднегодовой концентрации для этого времени года (~ 30 мг/л).

Концентрации Zn и Cu, а также Ni и Co имели примерно одинаковое распределение с максимумом в районах, прилегающих к ВКК и восточной части дельты (свал глубин у о. Укатный). В то же время для Pb отмечалась тенденция увеличения его содержания во взвеси с глубиной (повышенные концентрации Pb характерны для восточной части взморья Волги). Распределение взвешенных форм Fe и Mn аналогично распределению взвешенного вещества. Анализ соотношений взвешенных и растворенных форм ТМ показал, что Cu, Zn, Ni, Co присутствовали в воде Северного Каспия в основном в растворенном виде, Fe и Mn – во взвешенном, а для Pb обе эти формы равноценны, что обусловлено условиями формирования элементного состава вод этого региона. Доля Cu, Zn, Ni и Pb, сорбированных на взвесьях Северного Каспия, количественно соответствует океанским взвесьям, Fe и Mn – речным водам, что позволяет считать этот район по микроэлементному составу переходным от речного типа к морскому. Очевидно, при расчетах стока металлов в Каспийское море необходимо учитывать обе эти формы. В Северном Каспии концентрации взвешенных форм рассматриваемых металлов (кроме Zn, Mn и Fe) были значительно ниже, чем в реке, что объясняется осаждением основной массы взвеси в дельте Волги и на геохимическом барьере в зоне смешения речных и морских вод (табл. 7.9). Различия в концентрациях Zn, Fe, Mn для Волги и Северного Каспия невелики. Высокие концентрации Fe и Mn отмечались в наиболее мелководных районах исследуемой акватории, прилегающих к выходам из основных каналов (ВКК, Кировский, Белинский), а также вблизи о. Укатный (восточная часть

ГЛАВА 7. РОЛЬ РЕЧНОГО СТОКА В ФОРМИРОВАНИИ ПОТОКОВ  
ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ

устьевого взморья Волги), отличающихся пониженной соленостью вод и высокими концентрациями взвешенного вещества (рис. 7.13).

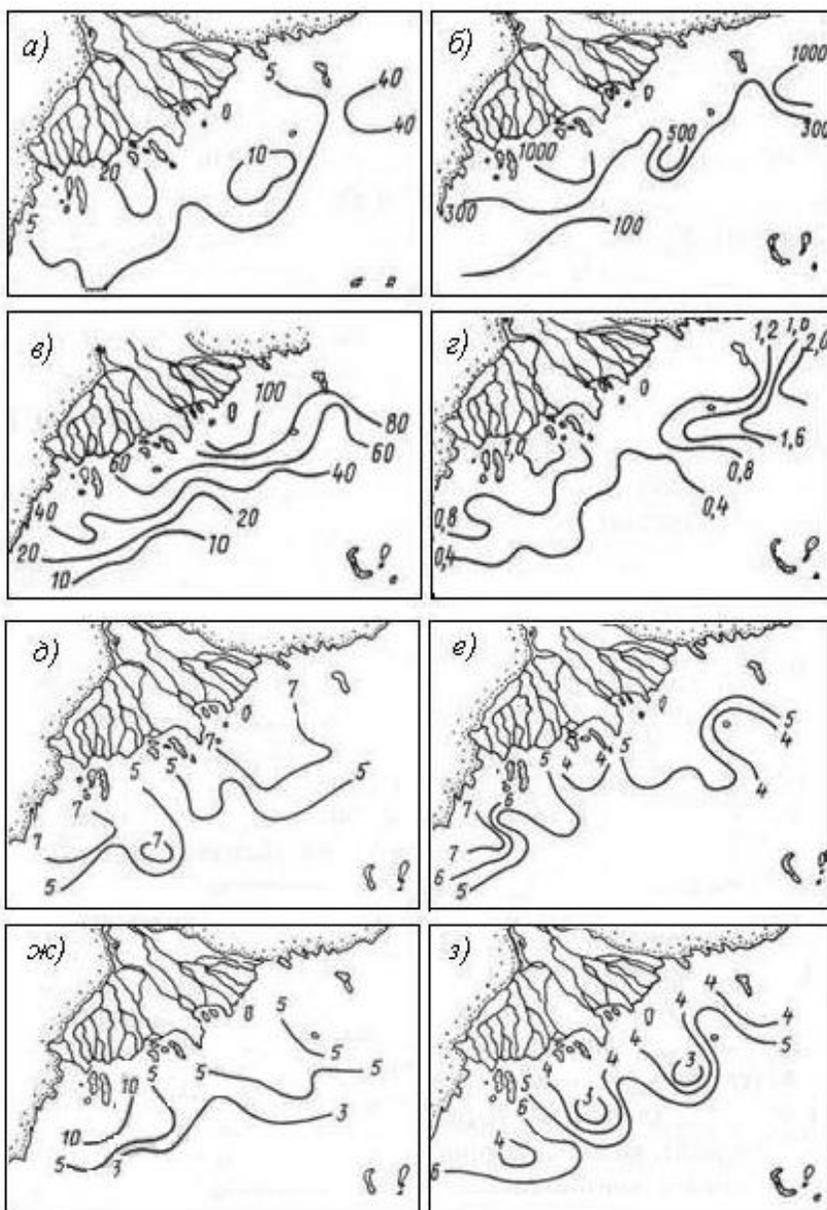


Рис. 7.13 Распределение массы (мг/л) взвешенного вещества и концентраций микроэлементов в нем (мкг/л) на устьевом взморье в 1996 и 1997 гг.: а – масса взвеси; б – Fe; в – Mn; г – Co; д – Cu; е – Ni; ж – Zn; з – Pb

ГЛАВА 7. РОЛЬ РЕЧНОГО СТОКА В ФОРМИРОВАНИИ ПОТОКОВ  
ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ

Таблица 7.9

**Содержание взвешенных форм металлов (% от валового содержания)  
в р. Волге и в зоне барьера «река-море» Северного Каспия**

Металл	Fe	Mn	Cu	Zn	Ni	Pb	Co
р. Волга, Волгоградское водохранилище.	99*	82,5	76,5	21,8	93,9*	80,5	96,5*
Взвеси Северного Каспия	87	80	26,8	18,5	25,5	39	25
Потери на г/х барьере	12	2,5	49,7	3,3	68,4	41,5	71,5

\*- по данным для р. Волги (Гордеев, 1983).

Существенное влияние на распределение ТМ в воде Северного Каспия, по-видимому, оказывают морские течения. Пониженные концентрации ТМ в воде центральной части устьевое взморья Волги могут объясняться растеканием ее вод в западную и восточную части. Увеличение концентраций металлов в восточной части (особенно, в районе о-вов Укатный и Новинский), возможно, происходит вследствие притока сюда вод из Среднего Каспия и восточной части Северного, которая подвержена сильному антропогенному загрязнению (Катунин и др., 1998; Устьевая область..., 1998).

Независимо от водности года на свале глубин наблюдается увеличение концентраций Zn и Ni, тогда как для Cu, Pb, Co такое увеличение характерно только для западной части взморья, в воде же восточной части содержание этих металлов с увеличением глубины уменьшается (Бреховских и др., 2006б). Таким образом, как показано выше, концентрации взвешенных форм Fe, Mn и Zn в зоне геохимического барьера меняются незначительно, а аналогичные концентрации Cu, Ni, Co и Pb уменьшаются на 40–70 %. Поэтому, согласно классификации (Гордеев, 1983), для Cu, Ni, Co и Pb в зоне геохимического барьера характерно неконсервативное поведение, а для Zn, Fe и Mn – консервативное.

Доля взвешенных форм Mn и Zn в Северном Каспии в целом выше, чем в реке, а на геохимическом барьере, ограниченном изогалинами 2–8 ‰, ниже. В пределах мелководной авандельты (диапазон солености до 2‰) поступление указанных металлов в воду происходит, либо за счет взмучивания донных отложений, либо за счет перехода во взвесь в результате коагуляции и флокуляции части растворенных ТМ, связанных с органическим веществом. Впрочем, для Zn и в волжской воде преобладающей формой переноса является растворенная, поэтому уменьшение доли взвешенных форм на геохимическом барьере может быть не столь заметным, как у других металлов.

Основной формой переноса Fe и Mn даже в зоне геохимического барьера остается взвешенная форма, что, по-видимому, объясняется

## ГЛАВА 7. РОЛЬ РЕЧНОГО СТОКА В ФОРМИРОВАНИИ ПОТОКОВ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ

активным участием этих элементов в жизнедеятельности планктона и других гидробионтов, а также относительно невысокой растворимостью их соединений. Кроме того, со взвесью также мигрирует около 40% Pb и ~ 25% Cu, Ni и Co, так что взвешенная форма остается для этих металлов довольно значимой. Возможно, это объясняется тем, что примерно 90% Fe и Mn, а также большое количество Cu, Ni и Co переносится частицами размером 0,002–0,02 мм и, вследствие этого, способно преодолевать геохимический барьер (Лапин, Красюков, 1986). По данным В.В. Гордеева (1983), небольшие потери или вообще отсутствие таковых у взвешенных форм Fe, Mn, Zn и, в меньшей степени, Cu и Ni объясняются следующими причинами. Во-первых, хотя до 90% терригенной взвеси задерживается в зоне смешения, остальные 10% этот барьер преодолевают, причем среди них резко преобладают наиболее мелкие частицы взвеси, обогащенные микроэлементами. Во-вторых, в результате диффузионного выхода Mn и других микроэлементов из обогащенных ими иловых вод восстановленных осадков в толщу морских вод с высоким содержанием кислорода, образуются аморфные частицы, которые выносятся в открытое море. В результате этого Mn и сопутствующие ему Cu, Zn, Ni оказываются способными с большей легкостью, чем другие элементы, преодолевать зону геохимического барьера.

Выше было показано, что восточная часть устьевого взморья характеризуется повышенным содержанием обеих форм Cu, Zn, Pb, Ni, Co, что объясняется поступлением сюда вод как из центральной и восточной части дельты, так и из восточной части Северного Каспия, где в последние годы отмечался высокий уровень антропогенного загрязнения (Катунин и др., 1998; Кукса, 1994). Высокие концентрации этих металлов, кроме того, были характерны для западной части устьевого взморья, особенно для района дампинга ВКК. Следует отметить, что концентрации растворенных форм металлов остаются достаточно высокими и на границе Северного и Среднего Каспия (табл. 7.10). Это может быть обусловлено тем, что большая часть микроэлементов в растворенной фазе преодолевает границу зоны смешения речных и морских вод и поступает в глубоководные районы моря.

**Таблица 7.10**

**Среднее содержание растворенных форм тяжелых металлов в воде, мкг/л  
(1997 г.)**

<b>Район отбора проб</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Mn</b>	<b>Pb</b>
Волгоградское водохранилище	4	10,5	8	-
Волга и дельта	5,8	25,3	2,6	1,9
Северный Каспий	15	13,7	8	5,6
Средний Каспий	7,4	15	5,2	3,2

Таким образом, распределение металлов в воде в зоне геохимического барьера характеризуется довольно высокой неоднородностью и в целом зависит от стока р. Волги и связанного с ним изменения солености, а также водообмена со Средним Каспием и восточной частью Северного (Бреховских и др., 2006б).

Вероятен вынос значительной доли ТМ, особенно в растворенной фазе, за пределы приглубой зоны устьевого взморья р. Волги. Большая часть взвешенных форм металлов осаждается со взвесью в зоне геохимического барьера (до 40–70 %). Сравнение содержания металлов в отложениях русловой части, дельты Волги, зоны геохимического барьера и западного глубоководья Северного Каспия показало, что основные процессы концентрирования ТМ происходят в дельтовых водотоках и отмелей устьевой зоне Волги. Влияние стока р. Волги на микроэлементный состав вод в дельте и особенно в Северном Каспии осуществляется в основном через изменение режима солености и границ зон пресных, смешанных и морских вод, смещения области гидрофронта (другие факторы, видимо, играют менее важную роль).

#### ***7.4 Динамика потоков загрязняющих веществ в дельте р. Волги***

Проблема оценки потоков ЗВ, поступающих из р. Волги в Каспийское море, по-прежнему, остается актуальной, поскольку эта река является главным поставщиком ЗВ в Каспийском регионе (Изучение и обзор стока..., 2006). Сложность проблемы состоит в том, что при расчетах нужно учитывать как гидрологические (объем стока, его сезонные и межгодовые изменения), так и гидрохимические факторы (концентрации ЗВ, их изменение в пространственно-временном аспекте).

Колебания этих характеристик могут быть весьма значительными, что затрудняет выделение каких-либо трендов. Тем не менее, если рассматривать достаточно длинные ряды наблюдений, можно сделать вполне определенные выводы об изменении потоков ЗВ за последние годы.

Как уже отмечалось, качество воды Нижней Волги определяется в основном поступлением ЗВ из Волгоградского водохранилища. Кроме того, имеются местные сбросы промышленных, коммунальных и ливневых сточных вод. Помимо точечных источников имеется сельскохозяйственная (диффузная) составляющая нагрузки, которая в основном формируется на водосборах малых и средних водотоков водной системы Волги. Определенную роль может играть вынос ЗВ из донных отложений (Устьевая область..., 1998; Бреховских и др., 1999а; 2006а).

ГЛАВА 7. РОЛЬ РЕЧНОГО СТОКА В ФОРМИРОВАНИИ ПОТОКОВ  
ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ

Рассмотрим сначала динамику содержания ЗВ в вершине дельты р. Волги за последние 30 лет (табл. 7.11). Как видно из таблицы, содержание некоторых веществ заметно снизилось, начиная с периода 1977–1993 гг. Это в первую очередь относится к УВ, среднемноголетняя концентрация которых уменьшилась в 3,5 раза. В меньшей степени это относится к Cu (уменьшение в 1,6 раза) и Zn (уменьшение в 1,3 раза по сравнению с периодом 1995–2004 гг.).

У остальных металлов (Cr, Pb, Co, Cd, Ni) изменений практически не наблюдалось, также как у фенолов и СПАВ. Следует отметить, что в отдельные годы периода 2001–2007 гг. концентрации некоторых веществ превышали среднемноголетние значения, но это не меняло общей картины.

**Таблица 7.11**  
**Концентрации основных загрязняющих веществ в вершине дельты Волги**  
**(г/с В. Лебяжье) за 1977–2010 гг. (по данным Росгидромета)**

Год	W, км <sup>3</sup>	Концентрация ЗВ										
		УВ	СПАВ	Фенолы	Cu	Zn	Cr	Pb	Co	Ni	Cd	Mn
		мг/л		мкг/л								
1977-1993	265	0,27	0,02	2,5	8,1	18,4	-	-	-	-	-	-
1995-2004	251	0,20	0,03	4,0	6,6	36,0	1,1	1,2	1,0	5,6	0,4	1,3
2001	281	0,14	0,03	3	4	10	2,8	3,0	3,0	13,6	1,1	2,5
2002	261	0,05	0,06	3	6	76	0,8	1,3	2,5	3,5	0,6	2,1
2003	250	0,07	0,02	3	2	62	1,0	0,8	0,2	3,4	0,1	1,1
2004	261	0,11	0,03	2	5	12	0,2	0,8	0,3	2,5	0,1	0,9
2005	254	0,08	0,03	2	8	17	0,7	0,8	0,1	2,3	0,5	0,7
2006	208	0,05	0,03	2	4	10	0,5	0,5	0,1	16,0	-	1,1
2007	282	0,05	0,03	1	6	10	0,4	1,2	0,2	3,0	-	2,5
2008	230	0,07	0,03	2	5	8	0,2	1,0	0,1	5,3	0,1	5,9
2009	229	0,07	0,03	1	4	6	0,6	0,3	0,1	2,4	0,03	4,9
2010	197	0,07	0,04	2	5	11	0,4	0,3	0,1	3,2	0,1	5,1
2001-2010	247	0,10	0,03	2,3	5,3	23,0	0,8	1,0	0,7	5,5	0,3	2,6

Примечание: « - » – отсутствие данных

Самые заметные изменения в течение последних лет произошли в содержании хлорорганических пестицидов (табл. 7.12). Как видно из таблицы, концентрации веществ группы ГХЦГ уменьшились в 7–8 раз, а ДДЭ и ДДТ – в 38 и 24 раза, соответственно. Исходя из этого и учитывая, что объем стока р. Волги меняется существенно меньше, можно уже заранее предположить, что потоки пестицидов и УВ в дельту, а значит и в Каспийское море, также должны резко снизиться (Бреховских и др., 2011).

Обобщение материалов гидрохимических исследований Росгидромета за период 2001–2010 гг. для 11 станций Нижней Волги, расположенных, в основном, в западной части дельты, показало, что достаточно однородно по станциям распределены Cu, Fe, Zn, Ni, Mo. Большой неоднородностью отличаются распределения Co, Cd, Mn. Из

**ГЛАВА 7. РОЛЬ РЕЧНОГО СТОКА В ФОРМИРОВАНИИ ПОТОКОВ  
ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ**

данных по станциям не прослеживается увеличение большинства концентраций микроэлементов и других загрязняющих веществ в районе Астрахани, что свидетельствует об отсутствии ярко выраженного влияния сбросов ЗВ на показатели качества вод в этом районе (увеличение отмечается только для меди). Приведенные выше данные характеризуют растворенные в воде формы веществ, (в частности, ТМ).

**Таблица 7.12**  
**Концентрации растворенных хлорорганических веществ (нг/л) и их потоки (кг) в вершине дельты (по данным Росгидромета)**

Период	А-ГХЦГ		Г-ГХЦГ		ДЭ		ДТ	
	Концентрация	Поток	Концентрация	Поток	Концентрация	Поток	Концентрация	Поток
1983-1990	3,3	864	4,8	1260	3,8	996	14,2	3720
1995-2004	1	251	0,4	102	0,1	26	0,7	180
2004-2007	0,4	100	0,7	175	0,1		0,6	150

Однако, как уже отмечалось выше, накопленные к настоящему времени данные свидетельствуют о том, что в речных водах ТМ мигрируют, главным образом, в составе взвешенного вещества (Гордеев, 1983; Лапин, Красюков, 1986; Линник, Набиванец, 1986; Лапин и др., 1990). Уменьшение скоростей течения в дельтовых водотоках способствует седиментации крупных фракций взвешенных веществ, изменяет соотношение взвешенных и растворенных форм, меняет характер круговорота элементов в водной среде (Дуег, 1972). При этом оценки, полученные разными исследователями, могут заметно различаться. Так, в работе (Устьевая область, 1998) на основании теоретических оценок сорбции ЗВ на частицах взвеси утверждалось, что ориентировочный сток ЗВ на взвеси в среднем может составить относительно массы ЗВ, поступающих в дельту в растворенном виде, для УВ – 4,8 %, СПАВ – 0,06 %, Cu – 4,3 %, Zn – 5,2 %.

Однако в ходе выполнения совместных экспедиций ИВП РАН и КаспНИРХа на Нижней Волге в 1997–1999 гг. были выявлены совершенно иные зависимости (Бреховских и др., 1999б; Кочарян и др., 2009).

Сопоставление концентраций исследованных ТМ в растворенном виде и во взвешенном веществе полностью подтвердило то, что в основном они сосредоточены во взвеси (табл. 7.13). Как видно из этой таблицы, где приведены данные для четырех элементов, в среднем картина распределения форм для Zn и Mn мало менялась от года к году, тогда как для Cu и Pb размах колебаний был достаточно заметным. Эти элементы

ГЛАВА 7. РОЛЬ РЕЧНОГО СТОКА В ФОРМИРОВАНИИ ПОТОКОВ  
ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ

характеризовались также высокой пространственной изменчивостью как в русле, так и в рукавах дельты: доля взвешенных форм Cu изменялась от 46 до 95 %, Pb от 28 до 100 %. То же самое относится к Zn – на взвешенных в воде частицах адсорбировалось от 7 до 52 %. Для Cd диапазон изменений был меньше – от 85 до 97 % (в среднем составило 90 % как на русловом участке, так и в дельте). Близкие к этим цифрам величины наблюдались также для Ni. Вообще же в составе взвеси в наибольшем количестве содержались Fe и Mn, причем содержание обоих металлов хорошо коррелировало с общей массой взвеси в воде. В табл. 7.13 приведены также величины соотношения взвешенных и растворимых форм ТМ как за 1997–1998, так и среднемноголетние за период 1997–2004 гг. Для Zn, Cu и Pb эти величины полностью совпадают, а для Mn несколько различаются.

**Таблица 7.13**

**Среднее содержание ТМ в растворенной и взвешенной форме (в %) в русловой части Нижней Волги и рукавах дельты (август–сентябрь 1997–1998 гг.) и соотношение взвешенных и растворенных форм (по данным ИВП РАН и КаспНИРХ)**

Район	Zn		Cu		Mn		Pb	
	раств.	взвеш.	раств.	взвеш.	раств.	взвеш.	раств.	взвеш.
Русловая часть	<u>81</u> 81	<u>19</u> 19	<u>20</u> 50	<u>80</u> 50	<u>15</u> 9	<u>85</u> 91	<u>17</u> 44	<u>83</u> 56
Рукава дельты	<u>75</u> 83	<u>25</u> 17	<u>28</u> 58	<u>72</u> 42	<u>13</u> 10	<u>87</u> 90	<u>22</u> 30	<u>78</u> 70
Соотношение взвешенных и растворенных форм ТМ в воде Н. Волги за 1997-1998 гг. и за период 1997-2004 гг. (в скобках)	0,25 (0,26)		1,6 (1,3)		7,3 (6,0)		2,6 (2,6)	

Примечание: числитель – 1997 г., знаменатель – 1998 г.

Таким образом, можно утверждать, что в водах Нижней Волги и дельты реки явное преобладание растворенной формы характерно только для Zn (Характеристика загрязнения, 2006; Бреховских и др., 2008; Островская и др., 2008).

Как уже отмечалось, межгодовая и сезонная изменчивость содержания обеих форм ТМ и их соотношения во многом определяется расходами воды р. Волги и количеством взвешенных веществ, а также

продукционными процессами. Совершенно очевидно, что колебания стока самым непосредственным образом влияют на количество ЗВ, выносимых с речной водой в Каспийское море.

Следует отметить, что русловая сеть дельты достаточно густа, причем количество водотоков постоянно изменяется (Михайлов, 1997). В настоящее время можно выделить 5 крупных систем, через которые волжская вода поступает в Северный Каспий: Бузана, Болды, Камызяка, Старой Волги и Бахтемира (Устьевая область..., 1998; Макарова и др., 2009).

Сложная система водотоков и их изменения создают большие трудности в определении стока воды, особенно в средней части дельты и в низовье за достаточно короткие периоды. Поэтому сток воды по отдельным водным системам оценивается с использованием наблюдений за стоком Волги в вершине дельты и связей его со стоком отдельных рукавов (Устьевая область..., 1998). В период зарегулированного режима стока Волги (после 1961 г.) выделяют ряд характерных периодов: 1961–1970 гг. – с водностью, близкой к средней за весь период наблюдений (среднегодовой суммарный расход воды в вершине дельты  $7640 \text{ м}^3/\text{с}$ ); 1971–1977 гг. – с пониженной водностью (маловодная фаза), средний расход  $6290 \text{ м}^3/\text{с}$ ; 1978–1993 гг. – с повышенной водностью (многоводная фаза), средний расход  $8560 \text{ м}^3/\text{с}$  и 1995–2007 гг. – продолжение периода с повышенной водностью, средний расход  $8112 \text{ м}^3/\text{с}$ .

При анализе сезонной изменчивости стока обычно выделяют: зимняя межень (I квартал), весеннее половодье (II), летняя межень (III), осенняя межень (IV). Поскольку сток воды в период летней и осенней межени различается мало, то часто эти периоды объединяют. Расходы в западной части дельты значительно превышают расходы в восточную ее часть. В среднем за период 1995–2004 гг. соотношение величин расходов западной и восточной частей дельты составило 1,7.

Наиболее значительные обобщения данных о величинах стока р. Волги относятся в основном к периодам 1961–1993 гг. и 1977–1993 гг. (Устьевая область..., 1998). Согласно этим данным среднемноголетняя величина стока в створе В. Лебяжье изменялась от  $234 \pm 43$  (1961–1981 гг.) до  $265 \pm 41$  (1977–1993 гг.)  $\text{км}^3$ . В рассматриваемый период 2001–2007 гг. он был равен  $257 \pm 25 \text{ км}^3$ . В период наблюдений с зарегулированным стоком 1961–2007 гг. среднемноголетняя величина стока составляла  $250 \pm 42 \text{ км}^3$ . Величина коэффициента межгодовой вариации стока в период 1961–1981 гг. была равна 13 %, а в период 1987–2007 гг. – 17 %. Экстремально высокие величины стока наблюдались в 1991 и 1999 гг., а экстремально низкие – в 1973 и 1996 гг.. Объемы стока в первом случае составляли 321 и 292  $\text{км}^3$ , а во втором – 164 и 178  $\text{км}^3$ . Годовые объемы

ГЛАВА 7. РОЛЬ РЕЧНОГО СТОКА В ФОРМИРОВАНИИ ПОТОКОВ  
ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ

стока в 1991 и 1973 гг. различались в 2 раза, в 1999 и 1996 гг. – в 1,6 раза (табл. 7.14).

Таблица 7.14

**Сезонные объемы стока в вершине дельты р. Волги в многоводные и маловодные годы в период 1961–2007 гг. и 1961–1993 гг. (в числителе объем, км куб., в знаменателе % от многолетнего стока)**

Годы	Объем стока, куб. км				Год
	I–III	IV–VI	VII–IX	X–XII	
1961–1993 гг.	<u>48,1</u>	<u>101,6</u>	<u>47</u>	<u>46,3</u>	<u>243</u>
	19,8	41,8	19,3	19,1	100
1995–2007 гг.	<u>58,8</u>	<u>161,6</u>	<u>51</u>	<u>49,5</u>	<u>256</u>
	23	63,1	19,9	19,3	100
<i>Многоводные годы</i>					
1991	<u>58,8</u>	<u>161,6</u>	<u>51</u>	<u>49,5</u>	<u>321</u>
	18,3	50,4	15,9	15,4	100
1999	<u>65,1</u>	<u>161,6</u>	<u>53</u>	<u>43,5</u>	<u>292</u>
	22,3	63,1	18,2	14,9	100
<i>Маловодные годы</i>					
1973	<u>32,6</u>	<u>70,4</u>	<u>28,4</u>	<u>32,1</u>	<u>164</u>
	20	43,2	17,4	19,7	100
1996	<u>38,2</u>	<u>62,3</u>	<u>39,9</u>	<u>37,6</u>	<u>178</u>
	18,8	43,1	38,1	21,1	100

Существенным изменениям подвержены и сезонные колебания стока. В период 1961–1993 гг. сток в зимнюю межень был равен 48,1 км<sup>3</sup>; в период половодья – 101,6, в летнюю межень – 47, в осеннюю межень – 46,3 км<sup>3</sup>, что составляет, соответственно, 19,8; 41,8; 19,3; 19,0% от величины многолетнего стока. Следует отметить, что процентное отношение (к годовому) объемов стока в различные сезоны в средние и экстремальные годы существенно различается. Для экстремально многоводных и экстремально маловодных лет они различаются для периодов летней и зимней межени в 1,8 раза, в половодный период в 2,3 раза, осенней межени в 1,5 раза (табл. 7.15). Так, в многоводный 1991 г. 50% годовой величины стока давало половодье, в то время как в маловодный 1973 г. – только 43% (в среднемноголетний – 41,8%), а меженные величины стока в маловодный год были более высокими, чем в многоводный год. Сезонная неравномерность распределения стока в различные по водности годы оказывает влияние и на потоки ЗВ в связи с различиями условий формирования концентраций ЗВ в бассейне, особенно в половодный и меженные периоды.

ГЛАВА 7. РОЛЬ РЕЧНОГО СТОКА В ФОРМИРОВАНИИ ПОТОКОВ  
ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ

Таблица 7.15

**Сезонные объемы стока в вершине дельты р. Волги и в истоках основных рукавов за период 1961–1993 гг. (по (Устьевая область..., 1998))**

Водоток	Объем стока, куб. км				Год
	I–III	IV–VI	VII–IX	X–XII	
Вершина дельты	48,1	101,6	47,0	46,3	243,0
Волга, Н. Лебяжье	31,8	63,8	31,0	31,0	157,6
Бузан, исток	16,3	37,8	16,0	15,3	85,4
Бахтемир, исток	16,1	29,7	15,8	15,8	77,3
Камызяк, исток	7,3	15,4	7,2	7,2	37,0
Ст. Волга, исток	5,1	10,5	5,0	5,0	25,6
Болда, Началово	2,3	5,4	2,1	2,1	11,8
Рычан, Яманцуг	1,0	2,9	1,0	1,0	5,9

Расчет потоков ЗВ в вершине дельты (створ с. В. Лебяжье) для периода 2001–2010 гг. выполнялся по формуле  $M=C(t)W(t)$ , где  $C(t)$ ,  $W(t)$  – концентрации ЗВ и сток воды, отнесенные к рассматриваемому створу водотока за определенный период времени (годовые, сезонные, многолетние), полученных из имеющихся  $N$  наблюдений за расчетный период.

Такие упрощения в расчете потоков обусловлены большими ошибками в определении потоков за короткие интервалы времени из-за недостаточной полноты исходного материала и погрешностей определения стока воды и концентраций ЗВ, связанных с отсутствием непрерывности в получении данных, со случайностью уровня загрязнения в момент наблюдений и др. (Бреховских и др., 2011; Устьевая область..., 1998). Полученные таким образом величины годовых потоков ЗВ в вершине дельты представлены в табл. 7.16.

Для сравнения в этой таблице приведены также усредненные данные за периоды 1977–1993 гг. (Устьевая область..., 1998), 1995–2004 гг. (Характеристика загрязнения..., 2006) (данные Росгидромета).

Нетрудно заметить, что в 3-м периоде потоки некоторых веществ существенно снизились по сравнению с 1-м периодом. Так, поток УВ уменьшился в 3,6 раза, фенолов в 1,1 раза, а поток Си в 1,7 раза. Поток Zn, наоборот, увеличился в 1,3 раза, как и поток СПАВ (в 1,4 раза) и ряда других металлов: Mn в 1,8; Pb в 1,3; Co в 1,2; Ni в 1,4; Fe в 1,3 раза (правда для этой группы металлов сравнивались величины 2-го и 3-го периодов).

Следует отметить, что расходы воды в реке за указанные периоды практически совпадали, и та небольшая разница (в пределах 6 %) не могла повлиять на изменение потоков в ту или иную сторону.

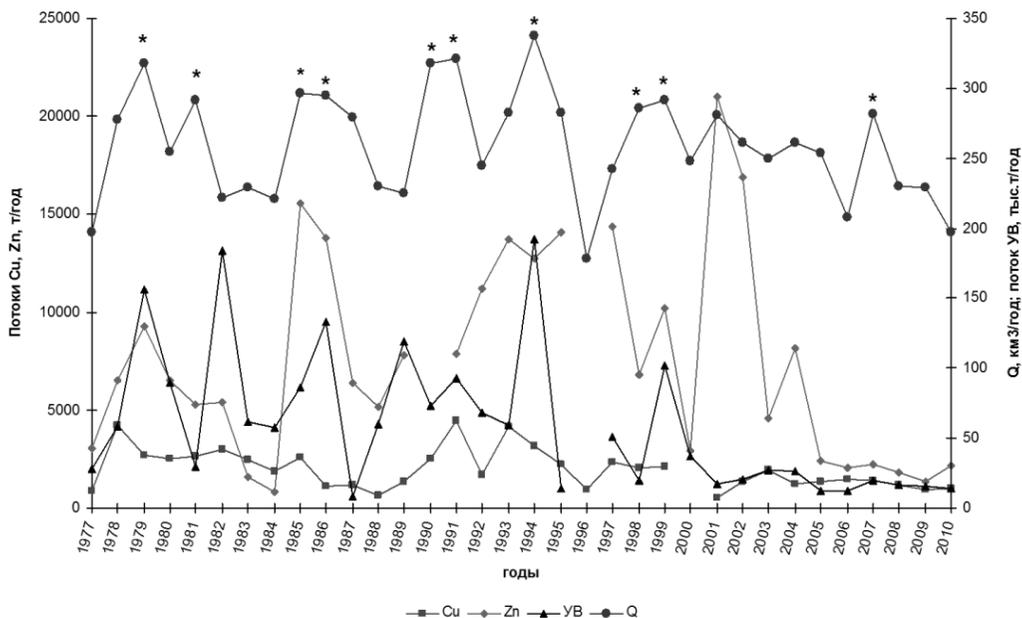
Таблица 7.16

Сезонные и годовые величины потоков загрязняющих веществ в вершине дельты в различные период  
(по данным Росгидромета)

Годы	Cu	Zn	Ni	Cr <sub>общ</sub>	Pb	Co	Cd	Mn	Fe <sub>общ</sub>	Фенолы	УВ	СПАВ
	т								тыс. т			
<i>летне-осенняя межень</i>												
1977-1993	706	1770								0,25	22,6	1,42
2001-2007	487	2920	662	68	136	68	39	127	22,4	0,29	6,81	3,21
<i>зимняя межень</i>												
1977-1993	590	1480								0,21	18,9	1,19
2001-2007	294	1275	343	78	78	98	29	128	7,84	0,10	3,92	1,28
<i>весеннее половодье</i>												
1977-1993	926	2330								0,33	29,7	1,86
2001-2007	474	2221	663	116	104	65	21	161	29,7	0,22	9,05	3,09
<i>годовые величины потоков</i>												
1977-1993	2147	4876								0,66	71,6	5,30
1995-2004	1778	9199	1160	220	238	198		232	46,6	0,97	54,03	6,63
2001-2007	1255	6416	1668	262	318	231	89	416	59,9	0,61	19,8	7,58
2008-2010	1117	1794	799	88	120	17	10	1166	50,6	0,36	15,3	7,2

## ГЛАВА 7. РОЛЬ РЕЧНОГО СТОКА В ФОРМИРОВАНИИ ПОТОКОВ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ

Усредненные по периодам величины потоков ЗВ указывают на наличие или отсутствие общей тенденции, но они не дают возможности проследить годовую динамику потоков. Такая динамика для отдельных веществ (УВ, Cu, Zn) за период 1978–2010 гг. показана на рис. 7.14, где также приведены расходы воды, и на рис. 7.15, где более детально рассмотрено изменение потоков некоторых металлов (Cu, Zn, Ni, Pb, Cr, Mn) за период 2001–2010 гг.

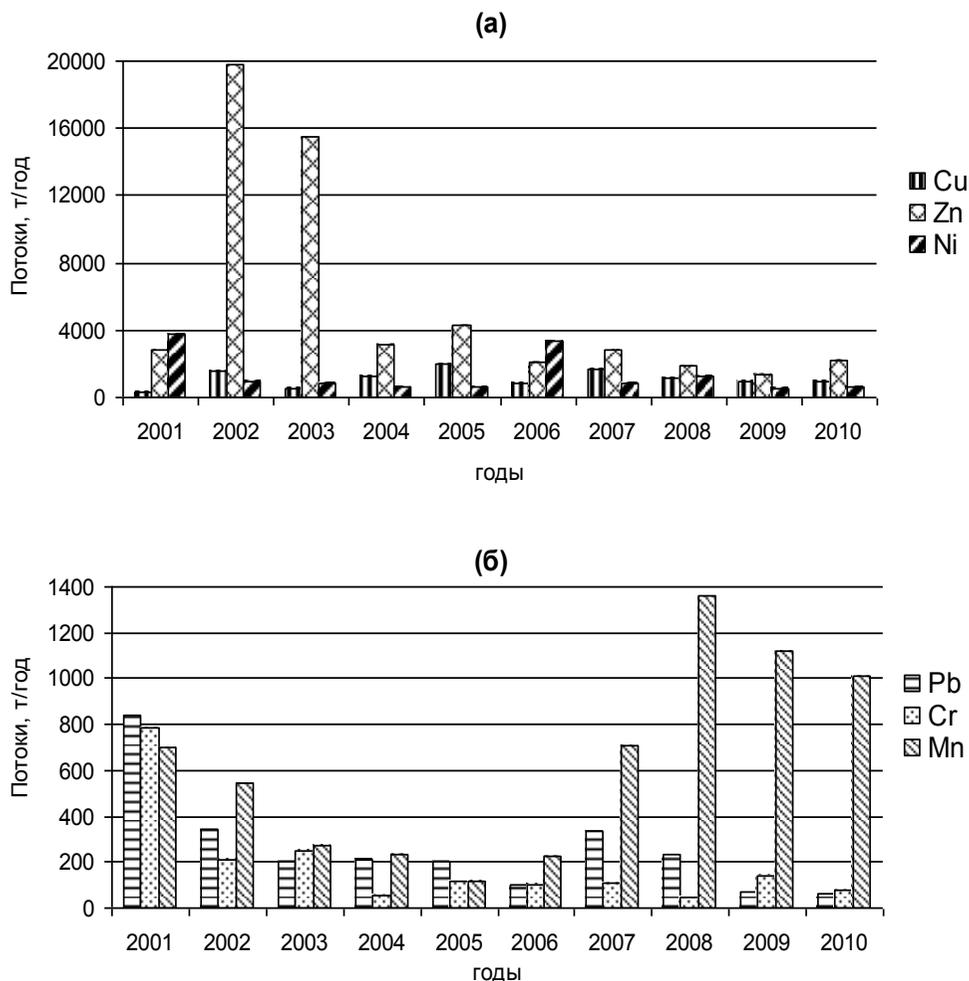


**Рис. 7.14** Расходы воды (Q, км³/год) и потоки загрязняющих веществ (УВ, Cu, Zn) в вершине дельты (по данным Росгидромета). Звездочкой отмечены многоводные годы

Как видно из рис. 7.14, максимальный расход воды в реке далеко не всегда сопровождается максимальным потоком ЗВ. Особенно это относится к Cu, поток которой практически не зависит от расхода воды (явное совпадение максимумов наблюдали лишь в 1991 г.). Потоки Zn и УВ чаще коррелируют с расходом воды, хотя отмечаются случаи, когда потоки максимальны при минимальном стоке. Если теперь рассмотреть динамику потоков ТМ в 2001–2010 гг. (рис. 7.15), окажется, что наиболее резкие колебания величин потоков наблюдаются у Zn: в 2001–2002 гг. его потоки были максимальны, они в несколько раз превышали потоки предыдущего года и последующих лет. Более того, они превышали максимальные значения, наблюдаемые за период 1977–1993 гг. (15,3 и 11,4 тыс. тонн в 1986 и 1987 гг., соответственно). В 2004–2007 гг. положение стабилизировалось, и потоки Zn были намного меньше, чем среднее значение за период 1977–1993 гг. (5 тыс. тонн). Поток Cu был минимален в

ГЛАВА 7. РОЛЬ РЕЧНОГО СТОКА В ФОРМИРОВАНИИ ПОТОКОВ  
ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ

2001 г., далее он попеременно увеличивался и уменьшался, а к 2007 г. достиг величины, в 5 раз большей, чем начальная. Что касается других микроэлементов (Pb, Cr, Mn), их потоки были высокими в 2001 г., затем они снижались до 2006 г., а с 2007 г. для Mn был отмечен заметный рост, с максимальными значениями в 2008 г.



**Рис. 7.15** Потоки меди, цинка, никеля (а) и свинца, хрома, марганца (б) в вершине дельты в 2001–2010 гг. (по данным Росгидромета)

Как уже отмечалось выше, за последние 20 лет в вершине дельты отмечалось резкое снижение концентраций хлорорганических соединений (ГХЦГ, ДДЭ, ДДТ). В соответствии с этим в 2004–2007 гг. так же резко снизились и потоки этих веществ по сравнению с периодом 1983–1990 гг. (см. табл. 7.12). Для группы ГХЦГ уменьшение составило 7–8 раз, а для ДДТ – 25 раз. Поток ДДЭ уменьшился в 38 раз (по сравнению с периодом 1995–2004 гг.). Все эти изменения (безусловно, положительные) можно

объяснить практически полным прекращением использования пестицидов в районе Нижней Волги, (как и всего Волжского бассейна).

Для величин гидрохимических показателей и стока р. Волги характерна значительная сезонная изменчивость (табл. 7.16). В сезонной динамике наиболее существенное повышение концентраций металлов в воде отмечается в период зимней межени по сравнению с половодьем. В 2001–2007 гг. концентрации большинства ЗВ (Cu, Zn, Ni, Cr, Pb, Mo, Co, Cd, Mn, УВ) имели более высокие значения зимой, по сравнению с весной (табл. 7.16). Весной возросли лишь Fe, СПАВ и взвешенные вещества, что было связано со смывом ЗВ полыми водами с обширных территорий полюев дельты и Волго-Ахтубинской поймы.

Заметное превышение ПДК в этот период характерно для УВ, фенолов, а также Cu, Zn, Ni на отдельных станциях. Оценка потоков выноса ЗВ в различные сезоны показала, что весенние потоки существенно выше зимних из-за больших величин стока.

Только для Co и Cd зимние потоки оказались выше весенних в 1,5 и 1,4 раза соответственно. Превышение потоков в период весеннего половодья над зимней меженью составляет 1,1–2 раза для Mn, Pb, Cr, Cu, Zn, Ni; 2,1–3 раза – для фенолов, УВ, СПАВ, взвешенных веществ; для Fe – более 3 раз.

В общий поток ЗВ в дельте р. Волги определенный вклад вносят сточные воды, сбрасываемые в реку в Астраханской области и особенно в г. Астрахани. Для оценки этого фактора можно воспользоваться данными о поступлении ЗВ со сточными водами, приведенными в работе (Устьевая область..., 1998). Хотя эти данные относятся к периоду 1988–1992 гг., можно предположить, что они не изменились кардинально и в настоящее время. Так, в указанный период поступление ЗВ со сточными водами было следующим: Cu –1,7; УВ –19,0; СПАВ –37,2; фенолы – 0,3 т/год.

Если сравнить эти цифры с потоками веществ в вершине дельты за тот же период (табл. 7.14), окажется, что доля сточных вод составила: для Cu – 0,1, УВ – 0,02, СПАВ – 0,6, фенолов – 0,05 %. Получается, что в этой ситуации говорить о заметном влиянии г. Астрахани и области на качество воды дельты не приходится. Если учесть, что за последнее время сток некоторых ЗВ заметно снизился (в частности, для УВ почти в 4 раза, а для Cu в 1,8 раза), доля сточных вод г. Астрахани соответственно возрастет, но все равно останется невысокой (не более 1 %).

Остается выяснить еще один важный вопрос, а именно, какая доля потоков ЗВ доходит до морского края дельты. Эта задача очень сложная, поскольку регулярные наблюдения за гидрохимическими показателями в этой зоне не проводятся. Тем не менее, на основании литературных данных можно сделать некоторые приближенные оценки (табл. 7.17).

Таблица 7.17

Соотношение потоков загрязняющих веществ на морском крае дельты и в ее  
вершине в среднеклиматический год

Вещество	1977–1992 гг.*	1995–2004 гг.**
УВ	1,02	1,04
Фенолы	1,04	1,09
СПАВ	1,08	1,22
Cu	0,89	0,85
Zn	1,07	1,0
Cr	-	0,83
Pb	-	1,51
Co	-	1,57
Cd	-	1,77
Ni	-	1,29
Mn	-	1,18
Hg	-	2,10
ДДЭ	1,51	0,98
ДДТ	1,51	0,56
А-ГХЦГ	0,99	-
Г-ГХЦГ	0,97	1,06

Примечание: «—» отсутствие данных; \* – по (Устьевая область..., 1998); \*\* – по (Характеристика загрязнения..., 2006)

Как видно из этой таблицы, в оба периода потоки УВ, фенолов и СПАВ увеличивались по сравнению с вершиной (особенно СПАВ). Поток Cu явно убывает (0,89 и 0,85, соответственно), а поток Zn во втором периоде остается неизменным. Резкий рост (в 1,5–2,1 раза) наблюдался у Pb, Co, Cd и Hg, в меньшей степени этот рост отмечался у Mn и Ni (в 1,18–1,29 раза).

Что касается хлорорганических пестицидов, потоки ДДЭ и ДДТ увеличивались в 1,51 раза в 1-м периоде, но во 2-м периоде поток ДДЭ сохранялся, а ДДТ уменьшался почти в 2 раза. Соотношение потоков веществ группы ГХЦГ практически не менялось, но это не имеет особого значения, поскольку, как уже отмечалось выше, абсолютные значения потоков ХОП в настоящее время резко снизились.

Следует еще отметить, что водность года мало сказывается на величинах соотношений потоков, т.е. все они остаются на одном уровне как для маловодного, так и многоводного года (Устьевая область..., 1998).

Необходимо иметь в виду, что все оценки потоков ЗВ производились для растворенных форм. Но, как отмечалось выше, вклад взвешенных форм в общий поток может оказаться доминирующим фактором, и в результате суммарный поток будет намного больше. Поэтому динамика взвешенных веществ играет особую роль в выносе ЗВ

на морской край дельты. Осаждение взвеси в рукавах дельты приводит к снижению содержания взвешенных форм ЗВ. Так, в работе (Устьева область..., 1998) отмечается, что отношение количества взвеси на морском крае дельты по сравнению с вершиной составляет 0,76. В связи с этим можно лишь сказать, что расчет потоков ЗВ в Каспийское море требует особого подхода; пока же приходится опираться на весьма приближенные оценки.

Таким образом, показано, что за последние годы потоки наиболее опасных ЗВ в дельте заметно уменьшились. Так, за период 2001–2007 гг. среднегодовой поток УВ уменьшился в 3,6 раза, а Си в 1,7 раза по сравнению с периодом 1977–1993 гг. Наибольшее снижение отмечается у хлорорганических пестицидов: в период 2004–2007 гг. потоки гексохлоранов уменьшились в 7,0–8,6 раз, а ДДТ в 25 раз по сравнению с периодом 1983–1990 гг. Вместе с тем, для ряда веществ (в частности, Zn) наблюдается увеличение потоков на 20–30%.

Сравнение потоков ЗВ в вершине и на морском крае дельты показало, что за период с 1977 по 2004 гг. их соотношение практически не изменилось для таких веществ как УВ, фенолы, Си и Zn. В то же время для некоторых хлорорганических веществ (ДДЭ, ДДТ) это соотношение уменьшилось в 1,5–2,8 раза.

## ГЛАВА 8. МИГРАЦИЯ ВЕЩЕСТВ В ЗОНЕ СМЕШЕНИЯ РЕЧНЫХ И МОРСКИХ ВОД

### *8.1 Изотопный состав воды*

Под влиянием гидродинамических, физико-химических и биологических процессов в зоне смешения речных и морских вод осуществляется заключительный этап трансформации стока растворенных и взвешенных веществ. В настоящее время накоплена обширная информация о трансформации стока твердых веществ, происходящей вследствие снижения транспортирующей способности потока и сопровождающейся седиментацией большей части взвешенных наносов на устьевом взморье. Значительно хуже изучено поведение растворенных компонентов, которые принято подразделять на консервативные и неконсервативные.

Распределение растворенных консервативных компонентов определяется исключительно процессами динамического смешения речных и морских вод (в некоторых, достаточно редких случаях необходимо, по-видимому, также учитывать поступление подземных вод, испарение и выпадение атмосферных осадков).

Распределение растворенных неконсервативных компонентов зависит еще и от внутриводоемных физико-химических и (или) биологических процессов, приводящих к изменению соотношений между растворенными и взвешенными формами химических элементов, а также процессов массообмена на границах разделов «вода–воздух» и «вода–дно».

При проведении натуральных наблюдений в устьевых областях рек необходимо в первую очередь получить информацию о соотношении долей речных и морских вод в каждой точке зоны смешения. Обычно для этой цели используется распределение хлоридов или солености, которые считаются консервативными показателями. В действительности же в процессе смешения лишь сама вода является строго консервативным веществом.

Кроме того, модель смешения речной и морской водных масс предусматривает наличие всего двух источников поступления вод и неприменима в случаях, если на устьевом взморье присутствует несколько модификаций речной водной массы или идет интенсивная разгрузка подземных вод.

В ходе многолетних гидрохимических исследований устьев Волги, Кубани и Дона (Савенко, 1999; Савенко и др., 2002, 2014; Бреховских и др., 2005б) было установлено, что для стронция, поведение которого в силу незначительного вовлечения в химические и биологические внутриводоемные процессы близко к консервативному, в некоторые

периоды все же наблюдались небольшие (<20%) отклонения от линейных уравнений связи с содержанием хлоридов. При этом для разных гидролого-гидрохимических съемок величина и направленность этих отклонений различались.

Аналогичная ситуация отмечалась и для кальция. Такое распределение указанных элементов могло возникать вследствие неодинаковой трансформации вод в дельтовых рукавах, а также проточных и застойных областях зоны смешения, обусловленной различиями в составе слагающих русло пород, интенсивности водообмена и характере протекания продукционно-деструкционных процессов.

Косвенным подтверждением данной гипотезы служат: 1) результаты гидрологических наблюдений, свидетельствующие о пространственной неоднородности структуры зоны смешения волжских и каспийских вод в период съемки 1996 г. (Косарев и др., 1996); 2) особенности пространственного распределения хлоридов в устьевой области Кубани и на акватории Таганрогского залива (Савенко и др., 2002); 3) строго консервативное поведение стронция и кальция в устьях рек водосборов северных морей России, где менее значима роль испарения и биологических процессов (Савенко, 2003).

Однако наилучшим индикатором процесса смешения водных масс является изотопный состав воды, который определяется исключительно гидрофизическими процессами. Нарушение линейных связей между содержанием различных изотопов H<sub>2</sub>O и концентрацией хлоридов будет однозначно указывать на присутствие в зоне смешения более двух типов вод.

Для выяснения степени соответствия гидрологической структуры устьевой области Волги модели смешения двух водных масс были проанализированы концентрации дейтерия и кислорода-18 по данным съемки, проведенной в августе 2004 г. (Савенко и др., 2008). Расположение станций отбора проб показано на рис. 8.1.

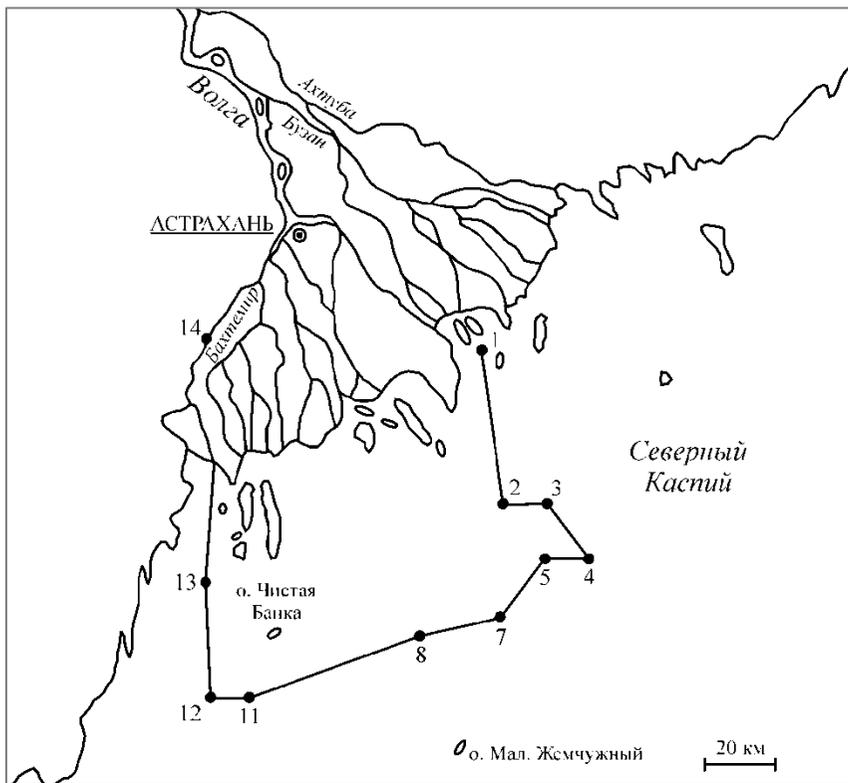
Изотопный анализ выполняли на масс-спектрометре DELTA<sup>plus</sup>. Концентрации изотопов выражены в виде

$$\delta D = \frac{(D/H)_{\text{проба}} - (D/H)_{\text{SMOW}}}{(D/H)_{\text{SMOW}}} \cdot 1000\text{‰},$$

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{проба}} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}} \cdot 1000\text{‰},$$

где индексами «проба» и «SMOW» обозначены соответствующие отношения в отобранной пробе и стандарте средней океанической воды. Определение величин  $\delta D$  осуществлялось с использованием приставки H/Device методом непосредственного разложения воды на горячем (800°C)

порошке хрома. Значения  $\delta^{18}\text{O}$  определяли экспресс-методом изотопного уравнивания водных образцов с  $\text{CO}_2$  при температуре  $25^\circ\text{C}$ .



**Рис. 8.1** Расположение станций отбора проб воды в устьевой области Волги для анализа ее изотопного состава

Результаты исследований, приведенные в табл. 8.1, показали, что на начальных стадиях осолонения волжских вод концентрации дейтерия и кислорода-18 с ростом содержания хлоридов резко возросли, после чего зависимости становились линейными (рис. 8.2).

Аналогичные нелинейные зависимости между концентрацией кислорода-18 и соленостью были установлены для Северного Каспия и Азовского моря, представляющих собой своеобразные зоны смешения распресненных вод устьевых взморий с более солеными водами Среднего Каспия и Черного моря (Брезгунов и др., 1987; Brezgunov, 1990).

Абсолютные величины  $\delta^{18}\text{O}$  в водах Волги и Среднего Каспия с соленостью 12,8‰ ( $\text{Cl} = 5,4$  г/л) составили  $-12,9 \pm 0,4$  и  $-1,7 \pm 0,3$ ‰ (Брезгунов и др., 1987), что хорошо согласуется с нашими определениями и является экстраполяцией представленной на рис. 8.2 зависимости  $\delta^{18}\text{O}$  от содержания хлоридов в области с соответствующей минерализацией.

Таблица 8.1

Содержание хлоридов и изотопный состав воды в устьевой области Волги

№ станции	Cl, мг/л	$\delta D$ , ‰	$\delta^{18}O$ , ‰	$h^{**}$
1	26,2	-89,36	-10,50	6,9
1а*	26,2	-90,78	-10,46	5,4
2	384	-73,89	-7,68	18,4
3	1200	-64,06	-6,34	19,4
4	2060	-52,53	-4,71	23,1
5	2340	-48,58	-4,26	25,0
7 пов.	2520	-46,65	-4,26	25,5
7 дно	2520	-45,78	-3,35	27,0
8 пов.	2300	-47,17	-3,56	28,2
8 дно	2300	-48,86	-4,00	25,2
11	1450	-62,09	-6,04	18,5
12	864	-69,61	-6,90	17,2
13	27,5	-90,64	-10,26	5,6
13а*	27,5	-91,10	-10,04	5,1
14	27,5	-91,57	-10,09	4,6

Примечание: \* Станции расположены в застойных участках вблизи основных станций с соответствующими номерами; \*\* расчеты выполнены В.С. Брезгуновым по концентрации дейтерия.

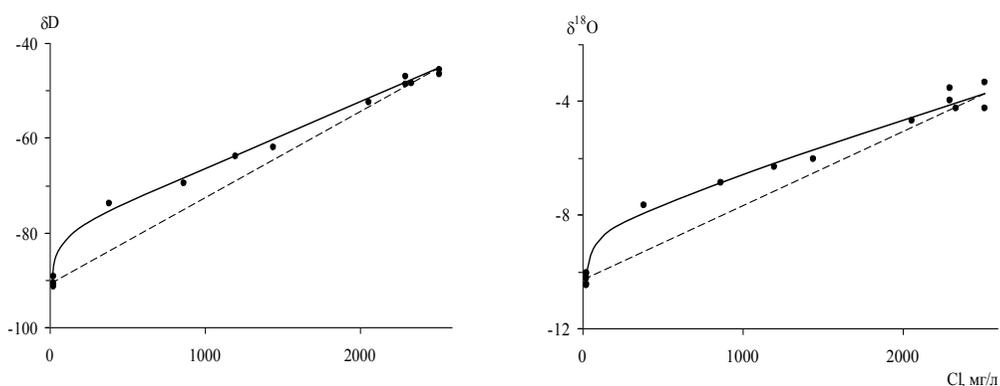


Рис. 8.2 Изменение изотопного состава воды (‰) в зоне смешения вод Волги и Каспийского моря

Примечание. Пунктиром обозначены расчетные линии смешения речной и морской водных масс

Отклонения наблюдаемых значений  $\delta^{18}O$  от линии смешения речных и среднекаспийских (черноморских) вод связывались В.С. Брезгуновым с соавторами (1987) с фракционированием изотопов воды при испарении, которое играет существенную роль в водном балансе

устьевых областей южных рек. При этом величина избытка тяжелых изотопов определяется не локальной скоростью испарения, а временем пребывания воды в поверхностном слое или во всем водоеме при отсутствии стратификации. В качестве количественной характеристики отклонения определенной точки на диаграмме « $\delta D$  ( $\delta^{18}O$ ) – соленость (хлорность)» от расчетной линии смешения речной и морской водных масс примем параметр  $h$ , равный разности концентрации изотопа в речной воде ( $\delta_p$ ) и значения, полученного путем экстраполяции прямой, соединяющей данную точку с точкой, соответствующей морской водной массе, на минерализацию речной воды ( $\delta_{ex}$ ). Параметр  $h$  характеризует время пребывания воды в поверхностном слое (для мелководного Северного Каспия – во всем водоеме) и вычисляется по формуле (Брезгунов и др., 1987):

$$h = \delta_{ex} - \delta_p = \frac{\delta S_M - \delta_M S}{S_M - S} - \delta_p,$$

где  $\delta_p$  – изотопный состав речной воды;  $\delta_M$  и  $S_M$  – изотопный состав и соленость (хлорность) морской водной массы;  $\delta$  и  $S$  – изотопный состав и соленость (хлорность) пробы воды, для которой определяется параметр  $h$ .

Как показали расчеты по концентрации дейтерия, для которого точность измерений выше по сравнению с кислородом-18, увеличение параметра  $h$  в направлении к морской границе устьевого взморья происходило неравномерно, что свидетельствует о разном времени пребывания волжских вод в зоне смешения: в восточной части Северного Каспия воды задерживались дольше, чем в западной (рис. 8.3).

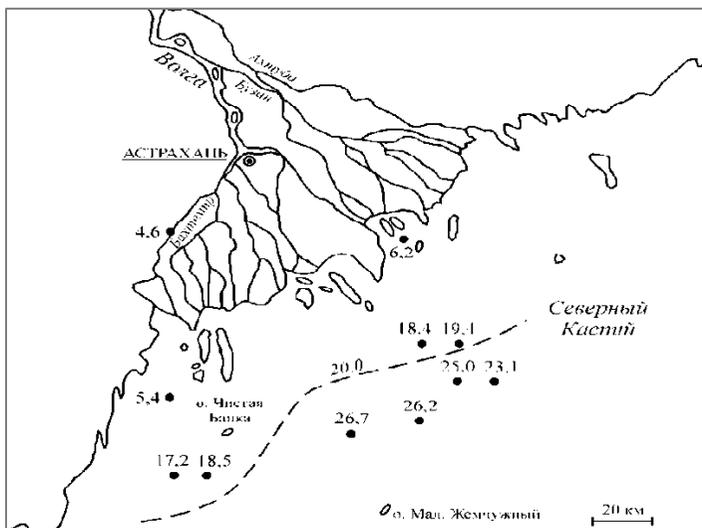


Рис. 8.3 Пространственное распределение параметра  $h$ , характеризующего время пребывания воды в водоеме, на акватории Северного Каспия в августе 2004 г.

Снижение интенсивности водообмена в Северном Каспии с запада на восток носит, по-видимому, устойчивый характер, поскольку в летне-осенний период 1982–84 гг. в этом направлении также отмечалось возрастание параметра  $h$ , определенного по концентрации кислорода-18 (Брезгунов и др., 1987; Brezgunov, 1990). Отсюда следует, что в проточных и застойных областях устьевого взморья действительно могут формироваться разные модификации речной водной массы, обладающие при одинаковом содержании хлоридов разным изотопным составом и концентрациями растворенных компонентов, в частности, стронция и кальция.

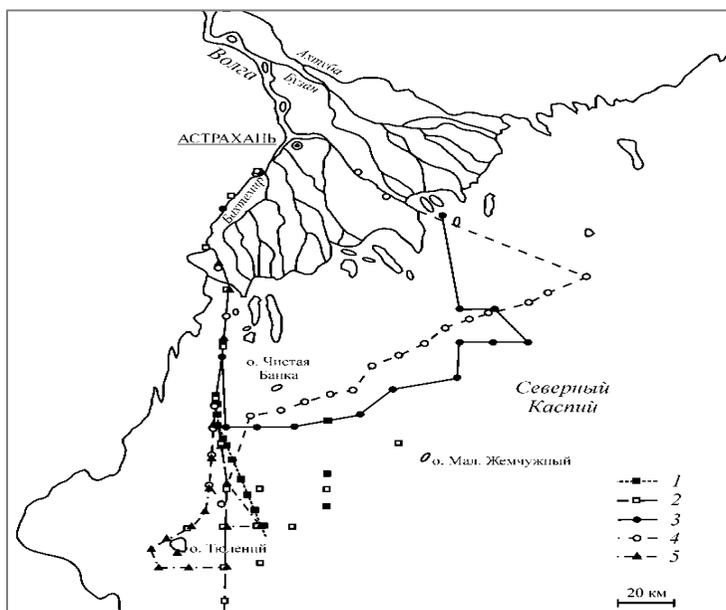
Это позволяет сделать вывод о сложной гидрологической структуре устьевой области Волги и, возможно, устьев других рек, впадающих в южные моря России, где присутствуют, как минимум, две модификации речной водной массы, образующиеся в областях зоны смешения с различной интенсивностью водообмена.

## **8.2 Растворенные микроэлементы**

До недавнего времени гидрохимические исследования зоны смешения речных и морских вод в значительной степени ограничивались возможностями наиболее распространенных химико-аналитических методов. Основной объем имеющейся информации относится к макрокомпонентам и биогенным элементам, включая органическое вещество ( $C_{орг}$ ), тогда как среди микроэлементов чаще всего определялись элементы группы тяжелых металлов (Mn, Fe, Cu, Zn, Cd, Pb, Hg), для которых были разработаны достаточно чувствительные методики атомно-абсорбционного анализа (см., например, (Гордеев, 2012) и др.).

В последние годы в геохимических исследованиях широкое распространение получил мультиэлементный, высокочувствительный метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ISP-MS), который в сочетании с другими методами анализа оказался весьма перспективным при изучении устьевых областей рек.

В настоящем разделе по данным натурных наблюдений 1996–2006 гг. (Захарова, Савенко, 1998; Савенко, 1999; Бреховских и др., 2005б; Савенко и др., 2014) проанализировано распределение растворенных форм биогенных элементов ( $P_{мин}$ , Si) и микроэлементов (Li, Rb, Cs, Sr, Ba, B, F, Br, I, Al, Ga, Sc, Y, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd, Pb, Ag, V, As, Sb, Bi, Mo, W, U, редкоземельные элементы) в зоне смешения вод р. Волги и Каспийского моря. Гидролого-гидрохимические съемки проводили в период летней межени: с начала августа по середину сентября. Расположение станций отбора проб показано на рис. 8.4.



**Рис. 8.4** Расположение станций отбора проб воды в устьевой области Волги для анализа ее микроэлементного состава: 1 – 1996 г., 2 – 2003 г., 3 – 2004 г., 4 – 2005 г., 5 – 2006 г.

Пробы воды отбирали из поверхностного и придонного слоев пластиковым батометром, сразу после чего выполняли их фильтрацию и консервацию.

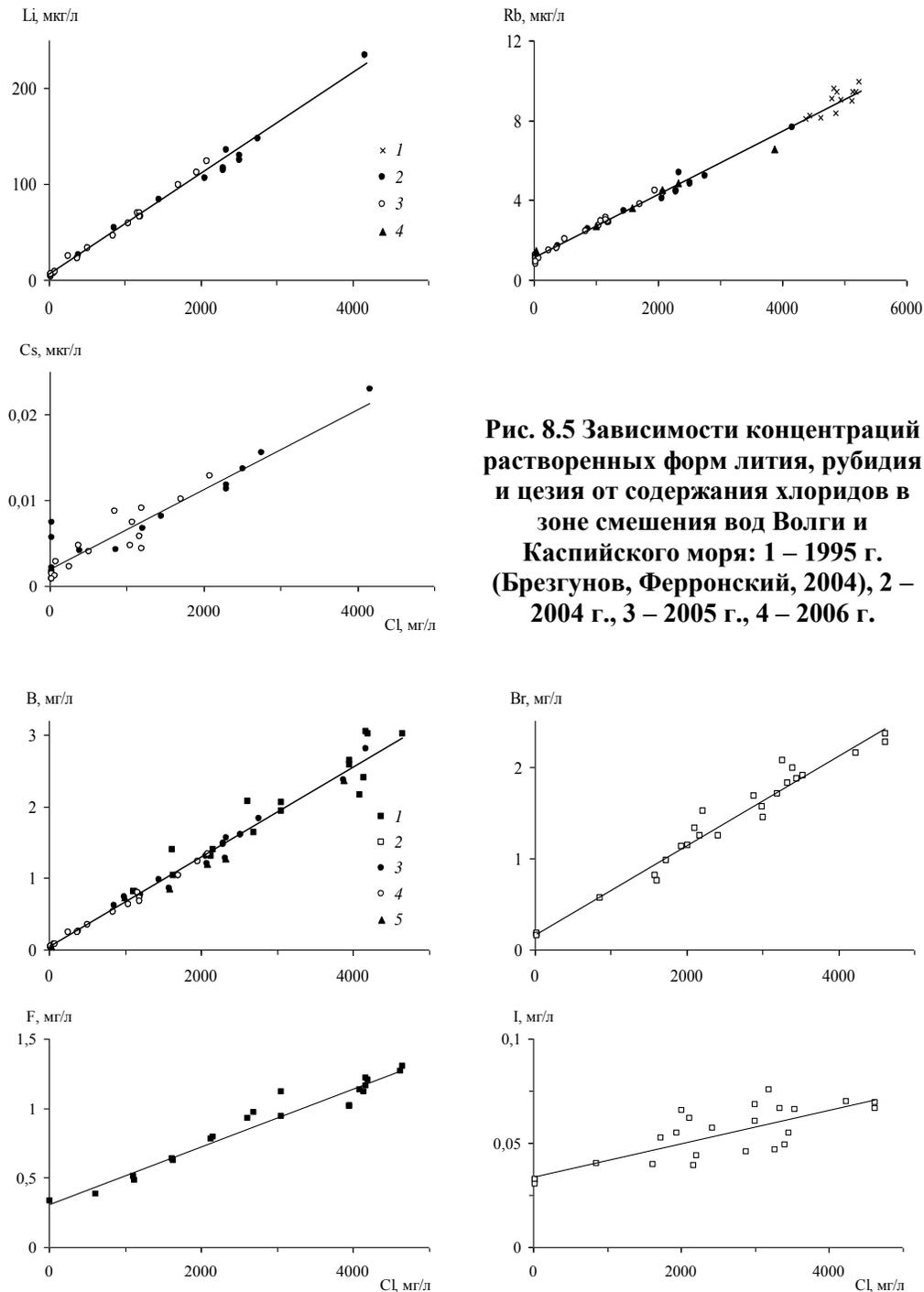
Для анализа содержания биогенных элементов растворы отфильтровывали через плотный бумажный фильтр в полиэтиленовые емкости с последующим добавлением небольшого количества хлороформа.

Для анализа микроэлементного состава пробы воды фильтровали через мембранный фильтр 0,45 мкм в полипропиленовые флаконы с предварительно внесенными туда аликвотами 5 N азотной кислоты марки «ос.ч».

Содержание растворенных фосфатов и кремния определяли колориметрическими методами; концентрации железа и стронция – методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии, остальных микроэлементов, включая редкоземельные элементы – методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

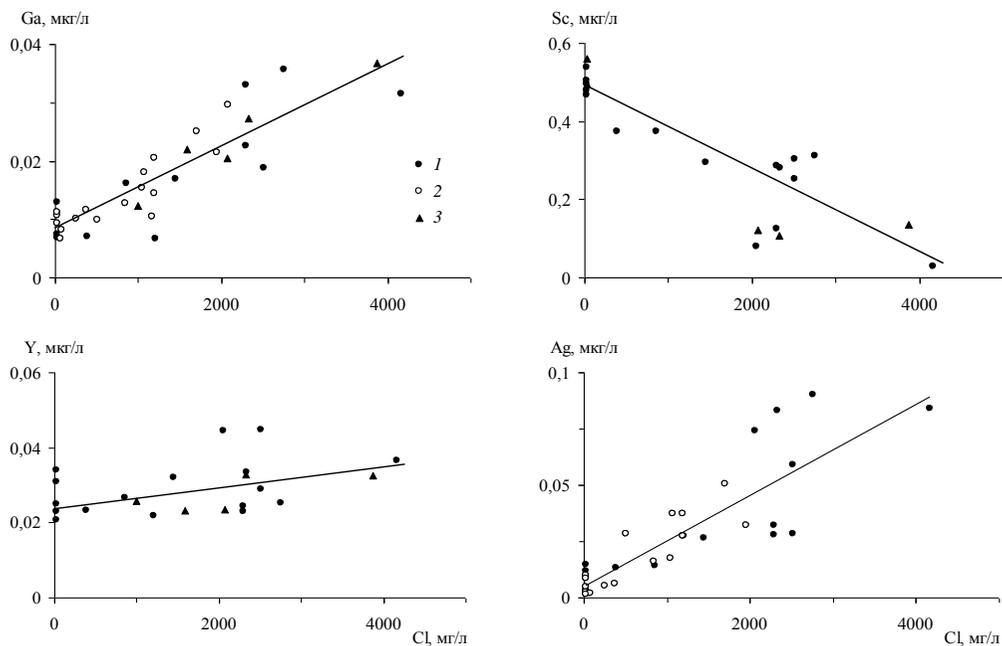
Для определения содержания хлоридов использовали объемный меркуриметрический метод с весовым разбавлением высокоминерализованных проб.

Как показано на рис. 8.5–8.10, для большинства микроэлементов (Li, Rb, Cs, B, F, Br, I, Ga, Sc, Y, Co, Ni, Cu, Cd, Ag, V, As, Sb, Bi, Mo, W, U) характерно консервативное распределение растворенных форм.

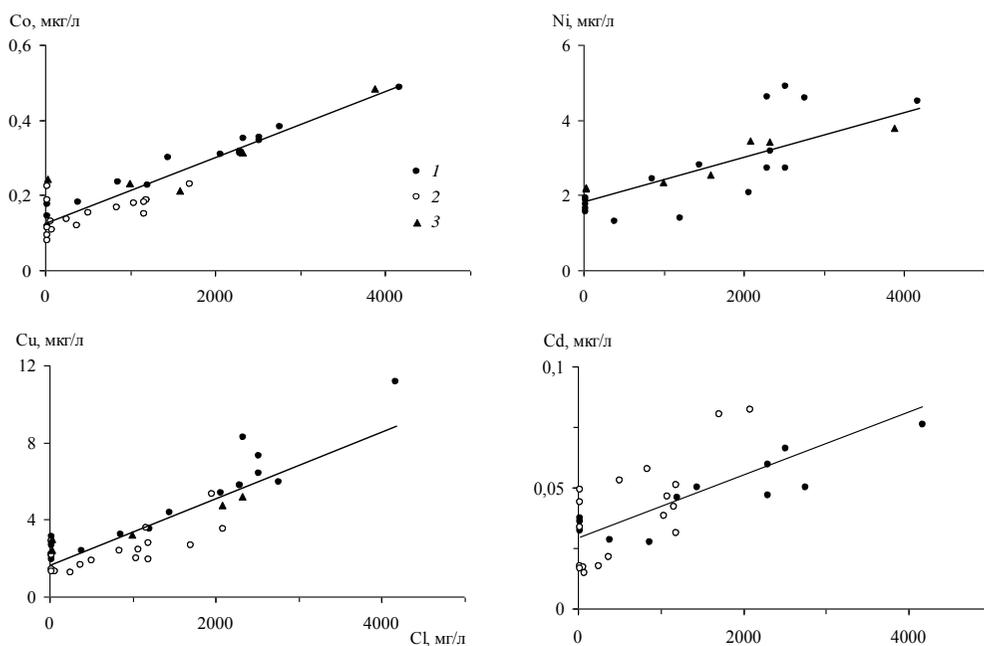


**Рис. 8.5** Зависимости концентраций растворенных форм лития, рубидия и цезия от содержания хлоридов в зоне смешения вод Волги и Каспийского моря: 1 – 1995 г. (Брезгунов, Ферронский, 2004), 2 – 2004 г., 3 – 2005 г., 4 – 2006 г.

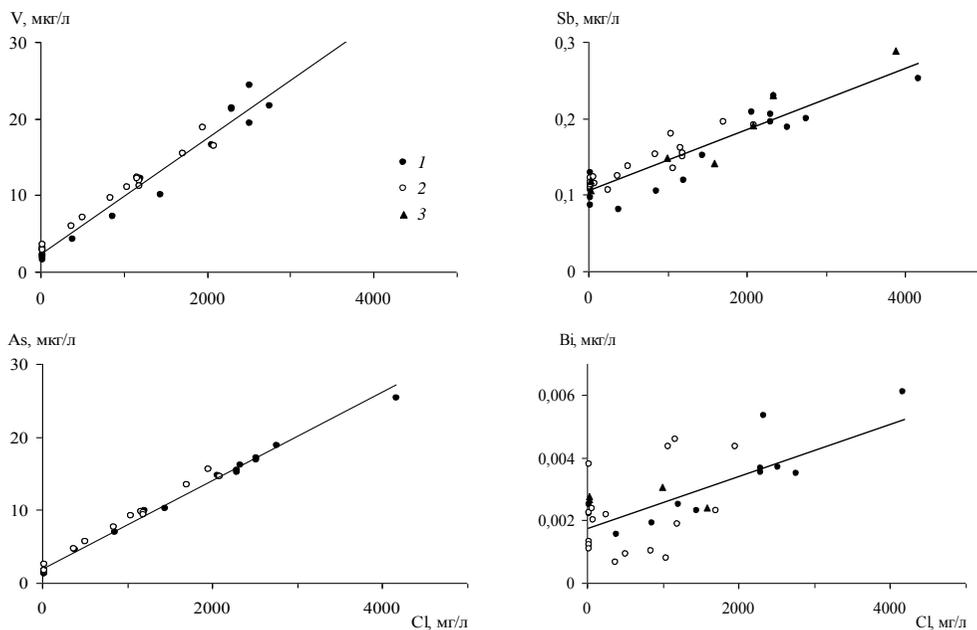
**Рис. 8.6** Зависимости концентраций растворенных форм бора, фтора, брома и йода от содержания хлоридов в зоне смешения вод Волги и Каспийского моря. 1 – 1996 г., 2 – 2003 г., 3 – 2004 г., 4 – 2005 г., 5 – 2006 г.



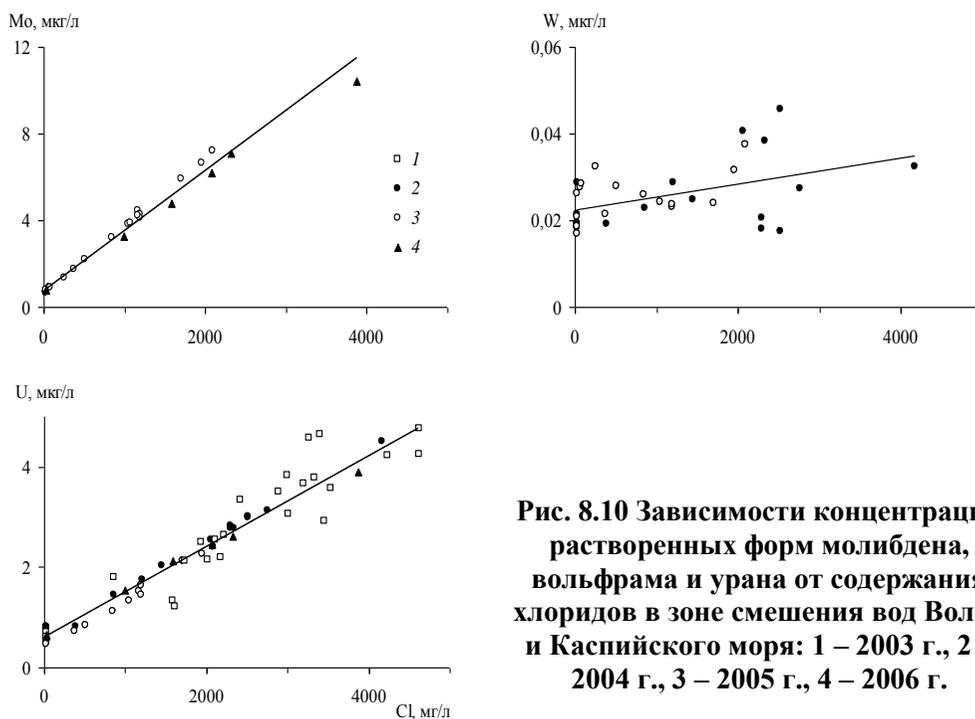
**Рис. 8.7** Зависимости концентраций растворенных форм галлия, скандия, иттрия и серебра от содержания хлоридов в зоне смешения вод Волги и Каспийского моря: 1 – 2004 г., 2 – 2005 г., 3 – 2006 г.



**Рис. 8.8** Зависимости концентраций растворенных форм кобальта, никеля, меди и кадмия от содержания хлоридов в зоне смешения вод Волги и Каспийского моря: 1 – 2004 г., 2 – 2005 г., 3 – 2006 г.



**Рис. 8.9** Зависимости концентраций растворенных форм ванадия, мышьяка, сурьмы и висмута от содержания хлоридов в зоне смешения вод Волги и Каспийского моря: 1 – 2004 г., 2 – 2005 г., 3 – 2006 г.



**Рис. 8.10** Зависимости концентраций растворенных форм молибдена, вольфрама и урана от содержания хлоридов в зоне смешения вод Волги и Каспийского моря: 1 – 2003 г., 2 – 2004 г., 3 – 2005 г., 4 – 2006 г.

С высокими коэффициентами корреляции эти распределения описываются общей для всех съемок линейной зависимостью между концентрациями элемента  $i$  и хлоридов:

$$[i, \text{мкг/л}] = a + b[\text{Cl}, \text{мг/л}],$$

где  $a$  – параметр, близко соответствующий концентрации элемента  $i$  в речных водах, выраженной в мкг/л;  $b$  – угловой коэффициент;  $r$  – коэффициент корреляции.

Значения параметров этих зависимостей для элементов с консервативным поведением, а также максимальные величины дополнительного поступления (удаления) неконсервативных компонентов в зоне смешения речных и морских вод приведены в табл. 8.2.

Таблица 8.2

**Распределение растворенных форм биогенных элементов, микроэлементов и редкоземельных элементов в зоне смешения вод Волги и Каспийского моря**

Элемент	Годы наблюдений*	Поведение	Параметры зависимостей $[i, \text{мкг/л}] = a + b[\text{Cl}, \text{мг/л}]$ или величины дополнительного поступления (удаления)			Число проб (n)
			$a$	$b$	$r$	
1	2	3	4	5	6	7
P <sub>мин</sub>	2003–2006	неконс.	потери (максимум 60–91% при Cl = 0,2 г/л)			96
Si	То же	неконс.	потери (максимум 46–82% при Cl = 0,2–1,2 г/л)			97
Li	2004, 2005	конс.	3,88	0,0529	0,996	35
Rb	2004–2006	конс.	1,12	$1,54 \times 10^{-3}$	0,993	44
Cs	2004, 2005	конс.	0,0020	$4,64 \times 10^{-6}$	0,942	30
Sr	1996	слабо-неконс.	избыток (максимум 18% при Cl = 2,0 г/л)			26
	2003		386	2,34	0,999	27
	2004		389	1,84	0,998	17
	2005		298	2,11	0,998	14
	2006		избыток (максимум 8% при Cl = 2,0 г/л)			7
Ba	2004, 2005	неконс.	избыток (максимум 52% при Cl = 1,2 г/л)			31
B	1996, 2004–2006	конс.	17,7	0,642	0,989	59
F	1996	конс.	311	0,208	0,975	21
Br	2003	конс.	160	0,489	0,982	25
I	2003	конс.	33,9	$7,95 \times 10^{-3}$	0,780	24

Продолжение табл. 8.2

1	2	3	4	5	6	7
Al	2004	неконс.	потери (максимум 59% при Cl = 0,2 г/л)			16
Ga	2004–2006	конс.	0,0083	$7,07 \times 10^{-6}$	0,886	35
Sc	2004, 2006	конс.	0,49	$-1,06 \times 10^{-4}$	0,896	20
Y	То же	конс.	0,025	$2,26 \times 10^{-6}$	0,406	22
Ti	«	неконс.	потери (максимум 64–88% при Cl = 0,2 г/л)			22
Mn	«	неконс.	потери (максимум 91% при Cl = 0,3 г/л)			23
Fe	2004	неконс.	потери (максимум 74% при Cl = 0,3 г/л)			14
Co	2004–2006	конс.	0,13	$8,43 \times 10^{-5}$	0,920	38
Ni	2004, 2006	конс.	1,72	$6,88 \times 10^{-4}$	0,803	24
Cu	2004–2006	конс.	1,61	$1,79 \times 10^{-3}$	0,881	40
Cd	2004, 2005	конс.	0,029	$1,30 \times 10^{-5}$	0,725	30
Pb	То же	неконс.	потери (максимум 52–87% при Cl = 0,2–0,6 г/л)			34
Ag	«	конс.	0,0053	$2,02 \times 10^{-5}$	0,861	34
V	2004, 2005	конс.	2,35	$7,59 \times 10^{-3}$	0,982	30
As	То же	конс.	1,97	$6,04 \times 10^{-3}$	0,994	31
Sb	2004–2006	конс.	0,11	$4,05 \times 10^{-5}$	0,928	41
Bi	То же	конс.	0,0018	$8,63 \times 10^{-7}$	0,676	35
Mo	2005, 2006	конс.	0,81	$2,72 \times 10^{-3}$	0,992	27
W	2004, 2005	конс.	0,023	$2,97 \times 10^{-6}$	0,459	34
U	2003–2006	конс.	0,58	$9,13 \times 10^{-4}$	0,968	78
Ce	2004, 2005	неконс.	потери (максимум 76% при Cl = 0,3 г/л)			33
Pr	То же	неконс.	потери (максимум 80% при Cl = 0,3 г/л)			30
Nd	«	неконс.	потери (максимум 83% при Cl = 0,3 г/л)			30
Dy	«	неконс.	потери (максимум 66% при Cl = 0,3 г/л)			30
Ho	«	неконс.	потери (максимум 83% при Cl = 0,3 г/л)			23
Er	«	неконс.	потери (максимум 80% при Cl = 0,3 г/л)			33
Tm	«	неконс.	потери (максимум 67% при Cl = 0,3 г/л)			23
Yb	«	неконс.	потери (максимум 75% при Cl = 0,3 г/л)			29
Lu	«	неконс.	потери (максимум 81% при Cl = 0,3 г/л)			16

Примечание: \*Результаты съемок, проведенных в 1996, 2003 и 2004–2006 гг., опубликованы соответственно в работах (Захарова, Савенко, 1998; Савенко, 1999), (Бреховских и др., 2005б) и (Савенко и др., 2014)

Сопоставление с составом глобального материкового стока показало (табл. 8.3), что на речной границе зоны смешения вод Волги и Каспийского моря концентрации всех консервативных микроэлементов, за исключением скандия, в пределах порядка величины соответствуют средним концентрациям в водах рек мира.

Таблица 8.3

Сопоставление концентраций растворенных форм микроэлементов на речной и морской границах зоны смешения вод Волги и Каспийского моря с концентрациями в глобальном речном стоке и Мировом океане

Элемент	Средние концентрации в растворе, мкг/л			
	речной сток		морская вода	
	реки мира (Гордеев, 2012)	р. Волга	Мировой океан (Гордеев, 2012)	южная граница Северного Каспия*
1	2	3	4	5
<b>Элементы с консервативным поведением в устье Волги</b>				
Li	1,84	3,88	178	268
Rb	1,63	1,12	120	<b>8,8</b>
Cs	0,011	0,002	0,29	<b>0,025</b>
Sr**	60,0	250–700	7880	8200–12100
B	10,2	17,7	4500	3230
F	100	310	1290	1350
Br	60,0	160	67000	<b>2600</b>
I	70,0	33,9	57,1	73,6
Ga	0,030	0,008	0,0008–0,002	<b>0,044</b>
Sc	0,004	<b>0,49</b>	0,0007	~0
Y	0,040	0,025	0,018	0,036
Co	0,15	0,13	0,0012	<b>0,55</b>
Ni	0,50	1,72	0,47	<b>5,2</b>
Cu	1,50	1,61	0,25	<b>10,6</b>
Cd	0,02	0,03	0,068	0,094
Ag	0,02	0,005	0,002	<b>0,11</b>
V	0,71	2,35	1,53	<b>40,3</b>
As	0,62	1,97	1,72	<b>32,2</b>
Sb	0,07	0,11	0,20	0,31
Bi	–	0,002	<0,003–0,05	0,006
Mo	0,42	0,81	10,1	14,4
W	0,10	0,02	0,011	0,038
U	0,37	0,58	3,0***	5,1
<b>Элементы с неконсервативным поведением в устье Волги</b>				
P <sub>мин</sub>	9,9	10–60	71,2	3,0–9,5
Si	4100/3700****	2460–4180	2800	450–750
Ba	23,0	28,8	15,1	20,5
Al	32,0	6,2–9,3	0,054	<b>3,5</b>
Ti	0,50	0,56–2,8	0,0077	<b>1,2</b>
Mn	10,0	11,4–19,8	0,016	<b>0,65</b>

Продолжение табл. 8.3

1	2	3	4	5
Fe	66,0	13,0–18,1	0,028	<b>3,3</b>
Pb	0,079	0,38–0,71	0,0021	<b>~0,7</b>
Ce	0,08	0,03–0,06	0,0042	0,030
Pr	0,007	0,005–0,009	0,00056	0,0042
Nd	0,04	0,02–0,03	0,0029	0,019
Dy	0,03	0,004–0,006	0,00097	0,0052
Ho	0,001	0,002–0,005	0,00031	0,0016
Er	0,004	0,005–0,013	0,00083	0,0019
Tm	0,001	0,0014–0,0021	0,00014	0,0005
Yb	0,017	0,007–0,011	0,00086	0,0018
Lu	0,001	0,0015–0,0026	0,00017	0,0015

Примечание: \* Концентрации на южной границе Северного Каспия, в качестве которой принимается среднее положение изогалины 11,8‰, соответствующей концентрации хлоридов 5 г/л (Бруевич, 1938; Скриптунов, 1958; Косарев и др., 1996; Михайлов, 1997), рассчитаны путем экстраполяции по уравнению  $[i, \text{мкг/л}] = a + b[\text{Cl}, \text{мг/л}]$  с использованием значений параметров  $a$  и  $b$ , приведенных в табл. 8.2

\*\* Формально поведение стронция относится к слабонеконсервативному типу, однако периодически возникающие отклонения его содержания от линии консервативного распределения обусловлены не влиянием химических или биологических внутриводоемных процессов, а неоднородностью гидрологической структуры зоны смешения

\*\*\* Цитируется по работе (Гордеев, 1983), поскольку в обобщении В.В. Гордеева (2012) данные сведения отсутствуют

\*\*\*\* Цитируется по (Meуbeck, 2004); числитель и знаменатель соответствуют глобальной средневзвешенной концентрации, рассчитанной по данным для 680 крупных рек, и глобальному пространственному медианному содержанию для рек среднего размера

Однако микроэлементный состав акватории Северного Каспия существенно отличается от такового для нормальной морской воды (табл. 8.3). Так, концентрации рубидия, цезия и брома на южной границе Северного Каспия соответственно в 14, 12 и 26 раз ниже средних значений для вод Мирового океана, причем для рубидия имеющиеся данные (см. рис. 8.5) свидетельствуют об устойчивости его содержания в морской водной массе в многолетнем плане. Концентрации галлия, кобальта, никеля, меди, серебра, ванадия и мышьяка, напротив, на порядок величины и более превышают среднее содержание этих элементов в водах Мирового океана (соответственно в 30, 460, 11, 42, 55, 26 и 19 раз). Причиной наблюдаемых отклонений, по-видимому, является специфический солевой состав каспийских вод, которым вследствие прекращения водообмена с Черноморским бассейном свойственно повышенное относительное содержание ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3^0$  и  $\text{F}^-$  и пониженные относительные концентрации ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  по сравнению

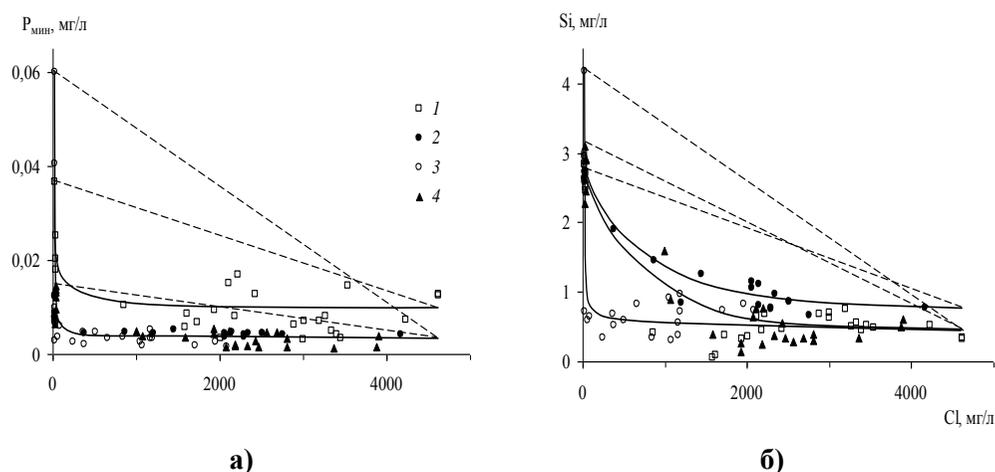
с нормальной морской водой (Бруевич, 1938; Алекин, Ляхин, 1984; Савенко, 1990).

Следует иметь в виду, что даже для микроэлементов, концентрации растворенных форм которых находятся в тесной линейной корреляции с содержанием хлоридов, не исключена возможность участия во внутриводоемных процессах, протекающих в зоне смешения речных и морских вод. В частности, для элементов с невысокими коэффициентами биологического накопления наибольшее значение имеют сорбционно-десорбционные процессы, поскольку в устьевых областях рек происходит резкое изменение состава раствора, сопровождающееся трансформацией состава поглощенного комплекса речных взвесей.

Результатирующее влияние сорбционно-десорбционных процессов не всегда удается обнаружить по данным натуральных наблюдений в силу низкого содержания взвешенного вещества, недостаточного для аналитически значимого изменения концентраций компонентов в растворе. Так, для растворенных форм бора и фтора в ходе экспериментальных исследований выделен и описан новый квазиконсервативный тип поведения (Савенко, 2003), при котором, несмотря на формальное соответствие данных консервативному распределению, взаимодействие речных взвесей с морской водой приводит к сорбционному удалению значительной части (соответственно 67–80 и 7–18%) их поступления с речным стоком. Для урана также экспериментально установлено сорбционное поглощение речными взвесями, составляющее 4–6% его выноса глобальным материковым стоком (Савенко, 2007). В зоне смешения волжских и каспийских вод количественные оценки влияния сорбционно-десорбционных процессов могут отличаться от среднемировых, однако роль сорбционного удаления указанных элементов здесь, по-видимому, не менее существенна, поскольку концентрации бора, фтора и урана на южной границе Северного Каспия близки к их содержанию в водах Мирового океана.

К типичным представителям компонентов с неконсервативным поведением относятся фосфаты ( $P_{\text{мин}}$ ) и кремний, которые интенсивно извлекались из раствора уже на самых ранних стадиях смешения волжских и каспийских вод (рис. 8.11). Концентрации минерального фосфора и кремния в водах р. Волги близки к средним значениям в стоке рек мира, тогда как на южной границе Северного Каспия их содержание в несколько раз меньше, чем в океане (табл. 8.3). Максимальные величины потерь минерального фосфора достигались при содержании хлоридов 0,2 г/л и составили соответственно 22, 8, 54 и 9 мкг/л (60, 63, 91 и 64%) в 2003, 2004, 2005 и 2006 гг. Максимальные потери кремния в 2003 и 2005 гг. наблюдались при содержании хлоридов 0,2 г/л и составили соответственно 2,32 и 3,33 мг/л (76 и 82%), тогда как в 2004 и 2006 гг. удаление кремния

было менее интенсивным и достигало наибольших величин (1,02 и 1,49 мг/л, или 46 и 62%) при содержании хлоридов 1,2 г/л.



**Рис. 8.11** Зависимости концентраций растворенных форм минерального фосфора (а) и кремния (б) от содержания хлоридов в зоне смешения вод Волги и Каспийского моря: 1 – 2003 г., 2 – 2004 г., 3 – 2005 г., 4 – 2006 г.

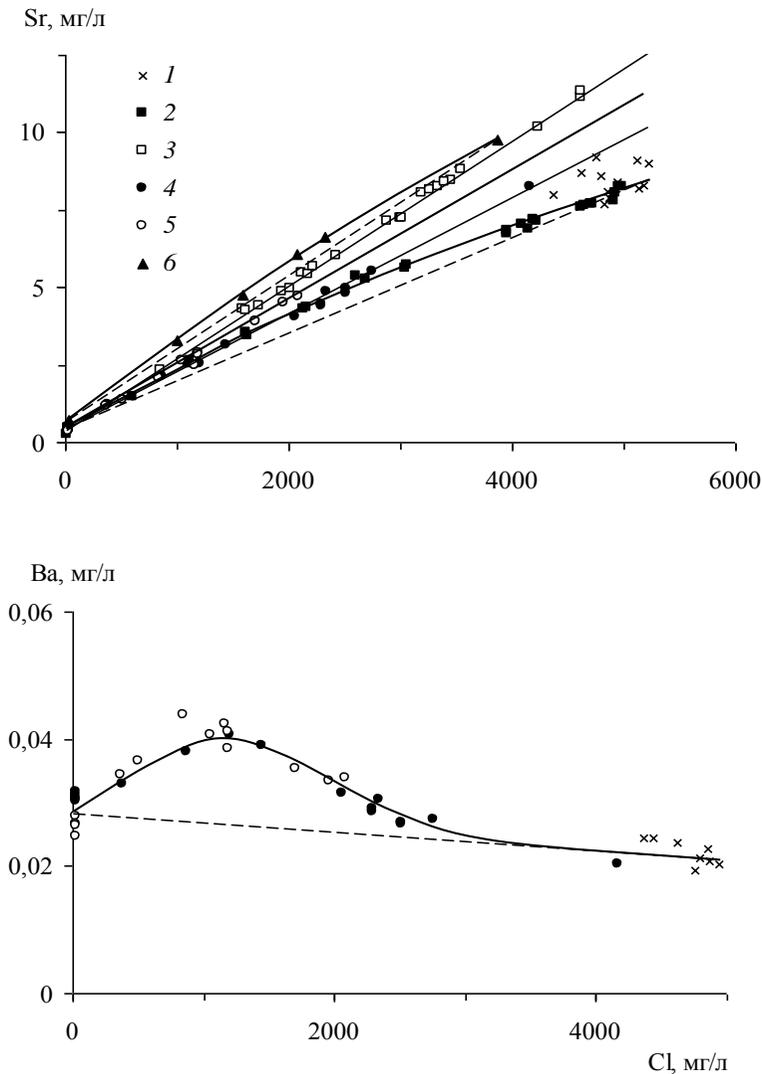
Примечание. Здесь и на рис. 8.12–8.15 пунктиром обозначены расчетные линии консервативного смешения

Поскольку съемки проводились на пике вегетационной активности, данные оценки характеризуют наибольший результирующий вклад ассимиляции водной биотой, в том числе фотосинтезирующими водными растениями (макрофитами), в трансформацию потоков растворенных форм биогенных элементов на геохимическом барьере река–море.

Следует также отметить межгодовую изменчивость абсолютных концентраций и степень неконсервативности поведения биогенных элементов в зоне смешения волжских и каспийских вод, связанные, по-видимому, с вариациями интенсивности развития водной биоты. Так, в 2003 и 2005 гг. наблюдалась наибольшая неконсервативность поведения кремния, тогда как в 2004 и 2006 гг. происходило практически полное изъятие растворенных фосфатов, начиная с акватории дельтовых водотоков.

Определяющее влияние процессов ассимиляции гидробионтами и регенерации при разложении органического вещества на закономерности миграции растворенных форм минерального фосфора и кремния в период наибольшей биологической продуктивности отмечалось также в ходе многолетних наблюдений в русловых системах рукавов дельты Волги (Савенко и др., 2011). В частности, было установлено существование хорошо выраженной взаимосвязи между содержанием этих элементов, характер которой изменялся в зависимости от величины биомассы

фитопланктона, более чем на 90% сформированной диатомовыми водорослями, потребляющими не только фосфор, но и кремний. Поведение растворенного стронция можно условно отнести к слабо-неконсервативному типу, поскольку в отдельные годы наблюдалось небольшое превышение его содержания над расчетными линиями консервативного смешения речной и морской водных масс: до 0,75 мг/л, или 18% в 1996 г. и до 0,40 мг/л, или 8% в 2006 г. (рис. 8.12).



**Рис. 8.12** Зависимости концентраций растворенных форм стронция и бария от содержания хлоридов в зоне смешения вод Волги и Каспийского моря: 1 – 1995 г. (Брезгунов, Ферронский, 2004), 2 – 1996 г., 3 – 2003 г., 4 – 2004 г., 5 – 2005 г., 6 – 2006 г.

В разделе 8.1 было показано, что наиболее вероятной причиной периодически возникающих отклонений концентрации стронция от линий консервативного распределения является образование в проточных и застойных областях устьевого взморья разных модификаций речной водной массы, обладающих при одинаковом содержании хлоридов разным изотопным составом и концентрациями растворенных компонентов, в частности, стронция и кальция.

Концентрация стронция в волжских водах превышает среднее значение для глобального материкового стока (0,06 мг/л (Гордеев, 2012)) и находится в интервале 0,25–0,70 мг/л. Содержание на морской границе зоны смешения также несколько выше, чем в Мировом океане (7,9 мг/л (Гордеев, 2012)), и варьирует в диапазоне 8,2–12,1 мг/л вследствие изменения объемов речного стока и интенсивности испарения с акватории Северного Каспия.

Барию свойственно отмечавшееся для устьевых областей многих рек мира неконсервативное поведение, при котором происходит его дополнительное поступление в раствор в результате вытеснения из обменного комплекса речных взвесей, контактирующих с осолоненными водами (Гордеев, 2012; Coffey et al., 1997).

В зоне смешения волжских и каспийских вод средние концентрации бария в речной и морской водных массах близки к таковым в глобальном материковом стоке и нормальной морской воде (табл. 8.3), а превышение содержания бария относительно расчетной линии консервативного распределения достигает 13,6 мкг/л (52%) при хлорности 1,2 г/л. При этом характерна практически полная идентичность формы зависимости между концентрациями бария и хлоридов в 2004 и 2005 гг. и хорошая согласованность с данными 1995 г. по Северному Каспию (рис. 8.12).

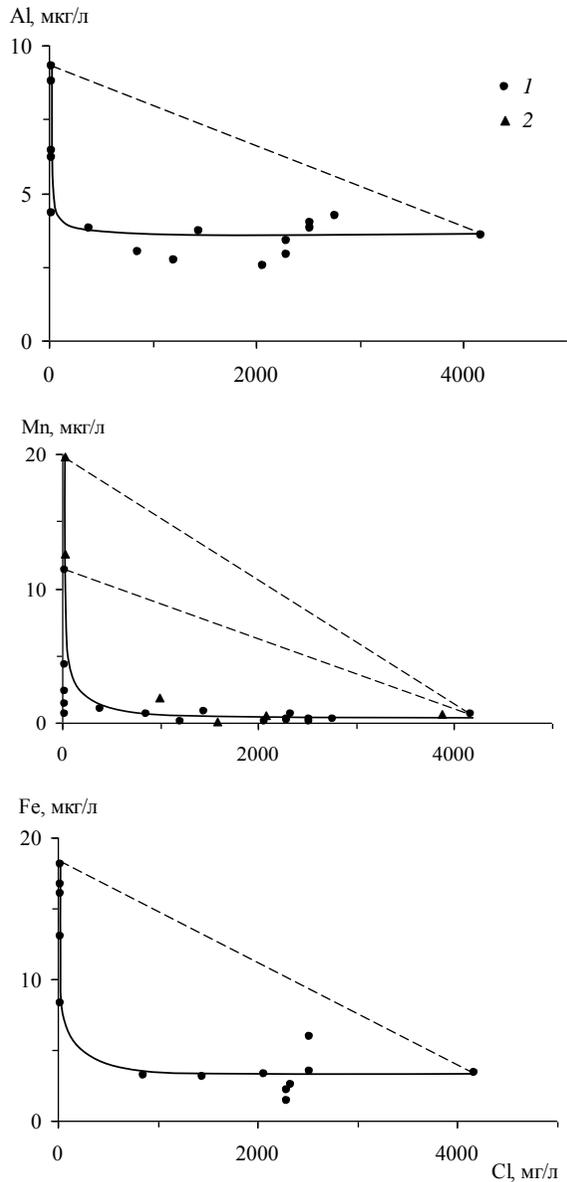
Концентрации растворенных форм<sup>2</sup> алюминия, марганца и железа на начальном этапе осолонения резко снижались, после чего поддерживались на постоянном уровне (рис. 8.13).

Содержание этих элементов в волжских водах и стоке рек мира находилось в пределах одного порядка величины (табл. 8.3), тогда как концентрации на южной границе Северного Каспия (3,5, 0,65 и 3,3 мкг/л) соответственно в 65, 40 и 118 раз превышали среднее содержание в водах Мирового океана (0,054, 0,016 и 0,028 мкг/л (Гордеев, 2012)).

Максимальные потери алюминия, марганца и железа в зоне смешения волжских и каспийских вод составили 5,4, 16,9 и 12,6 мкг/л (59, 91 и 74%) при содержании хлоридов 0,2–0,3 г/л.

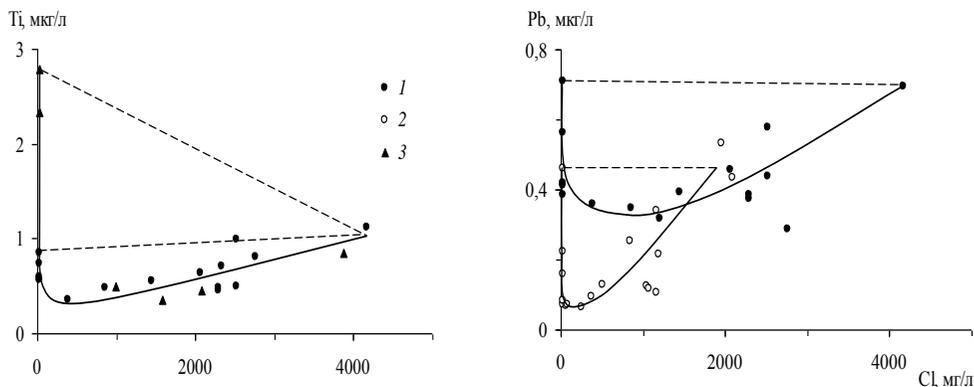
---

<sup>2</sup> Анализировалась сумма истинно растворенной и коллоидной фракций.

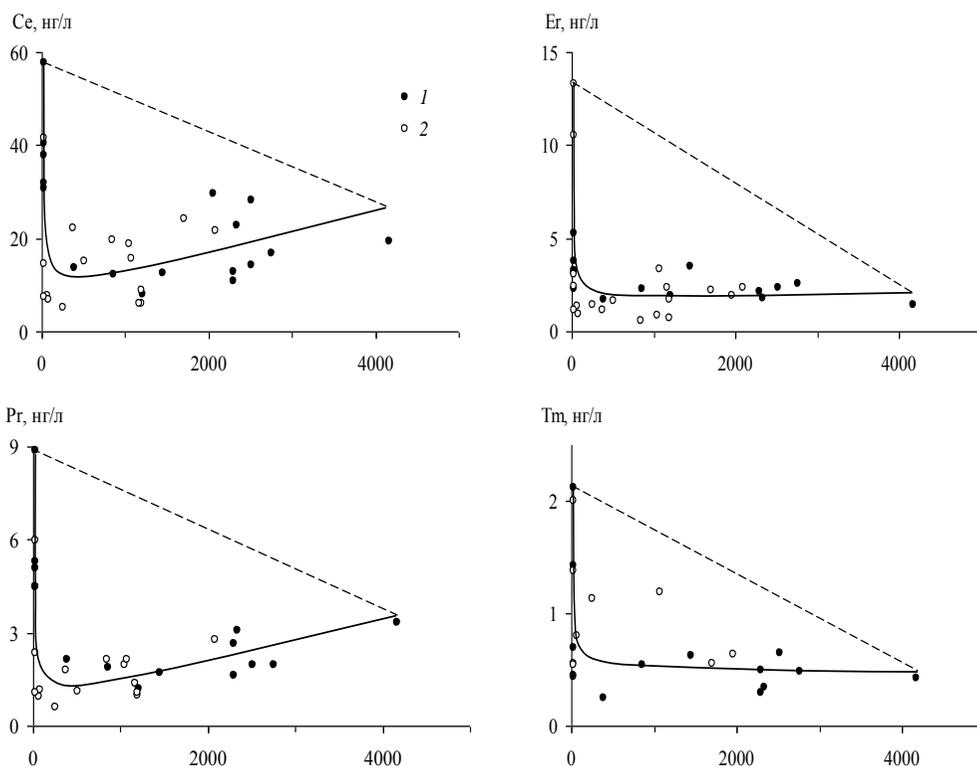


**Рис. 8.13** Зависимости концентраций растворенных форм алюминия, марганца и железа от содержания хлоридов в зоне смешения вод Волги и Каспийского моря: 1 – 2004 г., 2 – 2006 г.

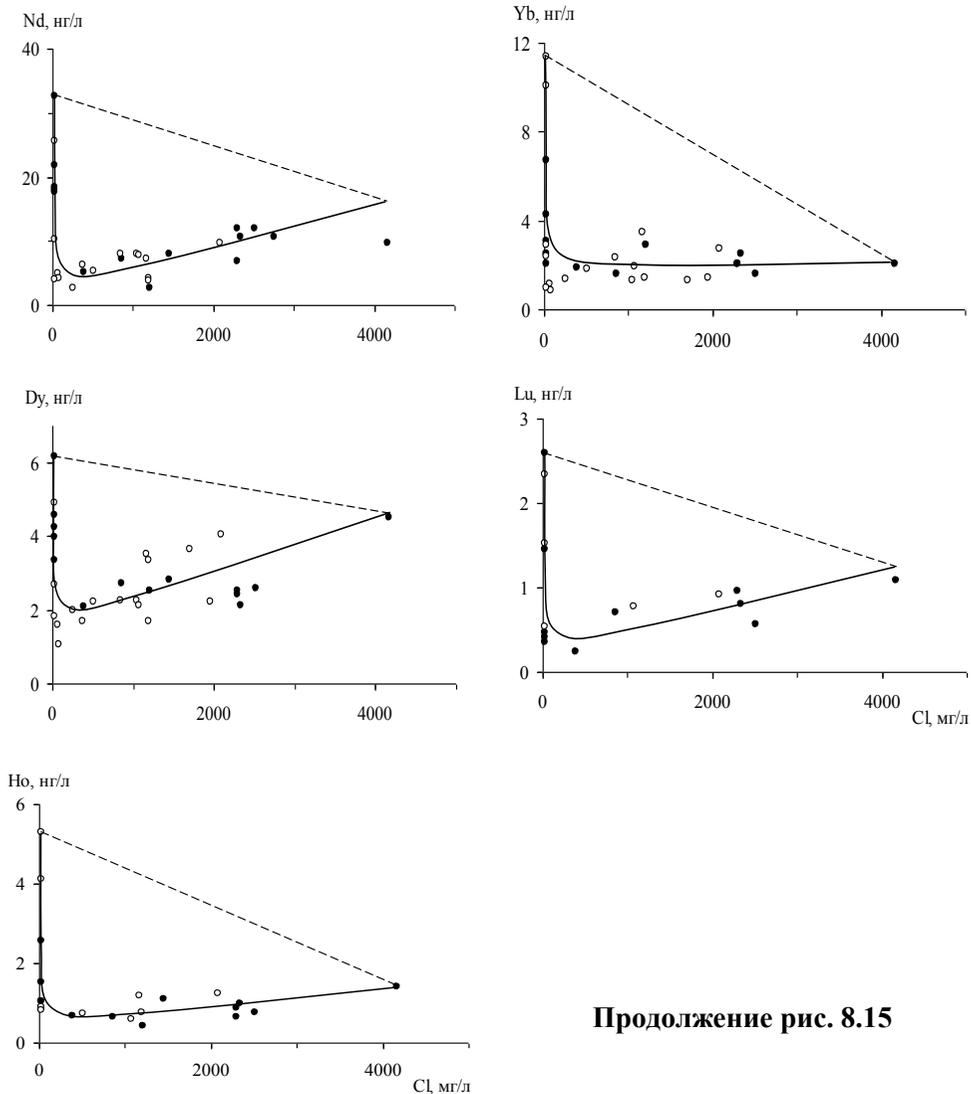
Более сложное распределение наблюдалось для титана, свинца и редкоземельных элементов (Ce, Pr, Nd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), которые на начальных стадиях проникновения речного стока в морскую среду интенсивно извлекались из раствора, а затем их содержание плавно возрастало (рис. 8.14, 8.15).



**Рис. 8.14** Зависимости концентраций растворенных форм титана и свинца от содержания хлоридов в зоне смешения вод Волги и Каспийского моря: 1 – 2004 г., 2 – 2005 г., 3 – 2006 г.



**Рис. 8.15** Зависимости концентраций растворенных форм редкоземельных элементов от содержания хлоридов в зоне смешения вод Волги и Каспийского моря: 1 – 2004 г., 2 – 2005 г.



Продолжение рис. 8.15

Концентрации элементов этой группы в водах р. Волги сопоставимы со средними значениями в глобальном материковом стоке, однако в Северном Каспии их содержание, так же как и других тяжелых металлов и оксианионов, было повышенным и превосходило средние концентрации в океане в 160 и 330 раз для титана и свинца и в 2–9 раз, для редкоземельных элементов (табл. 8.3).

Удаление растворенного титана достигало наибольших величин, равных соответственно 0,55 и 2,4 мкг/л (64 и 88%) в 2004 и 2006 гг., при содержании хлоридов 0,2 г/л. Максимальные потери свинца в 2004 и 2005 гг. отмечались при содержании хлоридов 0,6 и 0,2 г/л и составили 0,37 и 0,40 мкг/л (52 и 87%). Потери редкоземельных элементов также

были велики и составили соответственно 43,9, 7,1, 27,1, 4,1, 4,4, 10,6, 1,4, 8,6 и 2,1 нг/л (76, 80, 83, 66, 83, 80, 67, 75 и 81%) для церия, празеодима, неодима, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия и лютеция при содержании хлоридов 0,3 г/л. Основным процессом, приводящим к резкому снижению миграционной способности растворенного железа и других микроэлементов с аналогичным распределением (Al, Mn, Ti, Pb, р.з.э.), является коагуляция и флокуляция органических и органо-минеральных коллоидов (Гордеев, 2012). Все эти элементы образуют прочные комплексы с растворенным органическим веществом и, помимо истинно растворенного состояния, присутствуют в составе коллоидной фракции, которая для многих из них доминирует. Плавное увеличение концентраций титана, свинца и редкоземельных элементов в направлении к морской границе зоны смешения, по-видимому, связано с превышением содержания этих элементов в северокаспийской водной массе над локальным минимумом в зоне активной флокуляции коллоидов. Чтобы оценить репрезентативность полученных результатов, сопоставим концентрации микроэлементов в краевых частях зоны смешения с данными мониторинга микроэлементного состава вод Нижней Волги и Северного Каспия.

Как видно из табл. 8.4 и 8.5, содержание наиболее изученных микроэлементов по порядку величин совпадает с концентрациями этих элементов в предшествующие годы, что позволяет считать установленные закономерности миграции растворенных веществ в зоне смешения волжских и каспийских вод устойчивыми в многолетнем плане.

**Таблица 8.4**

**Сопоставление концентраций растворенных форм микроэлементов на морской границе устьевого взморья Волги во время съемок 2004–2006 гг. с данными по составу вод Северного Каспия**

Объект		Северный Каспий (Брезгунов, Ферронский, 2004)	Северный Каспий (Чуйко, Попова, 2004)	Сев. Каспий, южная граница (Савенко и др., 2014)
Год		1995	2002	2004–2006
Период		Август	Среднее	Август
Концентрации в растворе, мкг/л	Rb	8,1–10,0	–	8,8
	Sr	7700–9200	–	8200–12100
	Ba	19,4–24,5	–	20,5
	Mn	–	0,5–5,2	0,6
	Co	–	0,1–1,5	0,5
	Cu	–	1,0–8,2	10,6
	Pb	–	0,5–12,0	0,7

Таблица 8.5

Сопоставление концентраций растворенных форм микроэлементов в дельте Волги во время съемок 2004–2006 гг. с данными по составу вод Нижней Волги

Объект	Год	Период	Концентрации в растворе, мкг/л										Источник
			Sr	Mn	Co	Ni	Cu	Cd	Pb	V	As	Mo	
Нижняя Волга	1995	Среднее	–	6,0	–	7,0	4,1	–	–	–	–	–	(Государственный доклад..., 1997)
То же	1996	То же	–	8,0	–	5,0	3,9	–	–	–	–	–	Там же
Нижняя Волга, включая дельту	1997	Сентябрь, октябрь	–	2,3	–	–	3,3	0,23	1,8	–	–	–	(Бреховских и др., 1999б)
То же	2001	Сентябрь	520	28,5	0,7	2,3	1,7	0,11	1,9	2,3	1,7	0,44	(Моисеенко и др., 2005)
Дельта Волги	1999	Среднее	–	6,0	–	–	8,0	0,34	2,5	–	–	–	(Чуйко, Попова, 2004)
То же	2000	То же	–	4,8	–	–	4,2	0,34	2,8	–	–	–	Там же
«	2001	«	–	4,5	–	–	5,0	0,30	1,5	–	–	–	«
«	2002	«	–	3,1	–	–	3,2	0,30	1,4	–	–	–	«
«	2003	«	–	4,3	–	–	4,1	0,25	1,8	–	–	–	«
«	2004	Август	440	4,0	0,15	1,8	2,5	0,04	0,5	2,4	1,4	–	(Савенко и др., 2014)
«	2005	То же	350	–	0,13	–	1,9	0,03	0,2	3,1	1,9	0,76	Там же
«	2006	«	–	16,2	0,24	2,2	2,7	–	–	–	–	0,79	«

Таким образом, обобщение данных гидрохимических исследований в зоне смешения вод Волги и Каспийского моря позволило выявить следующие закономерности трансформации микроэлементного состава речного стока. Поведение растворенных форм большинства микроэлементов (Li, Rb, Cs, B, F, Br, I, Ga, Sc, Y, Co, Ni, Cu, Cd, Ag, V, As, Sb, Bi, Mo, W, U) соответствует консервативному типу и описывается общими для всех съежек линейными зависимостями между концентрациями элемента  $i$  и хлоридов.

В период наибольшей биологической продуктивности происходит удаление до 60–90% растворенных фосфатов и до 46–82% растворенного кремния речного стока преимущественно в результате их потребления водной биотой, межгодовые вариации интенсивности развития которой могут служить причиной сильной межгодовой изменчивости степени неконсервативности поведения и абсолютных концентраций биогенных элементов в зоне смешения речных и морских вод.

Поведение растворенного стронция относится к слабонеконсервативному типу, поскольку в отдельные годы отмечалось небольшое превышение его содержания над расчетными линиями консервативного смешения (8–18%), связанное, предположительно, с неодинаковой трансформацией вод в проточных и застойных областях дельты и устьевого взморья. Барию свойственно дополнительное поступление в раствор в области средней солености (до 52%) в результате ионообменных реакций в поглощенном комплексе речных взвесей.

Миграция растворенных форм алюминия, марганца и железа в зоне смешения волжских и каспийских вод контролируется, по-видимому, процессом коагуляции и флокуляции органических и органо-минеральных коллоидов, о чем свидетельствует резкое снижение концентраций этих элементов на начальном этапе осолонения (соответственно на 59, 91 и 74%) с последующим выходом их содержания на постоянный уровень.

Наиболее сложное распределение характерно для титана, свинца и редкоземельных элементов, содержание которых после интенсивного удаления из раствора (соответственно до 64–88, 52–87 и 66–83% для Ti, Pb и р.з.э.) плавно возрастало, что, вероятно, обусловлено превышением содержания этих элементов в водах Северного Каспия над локальным минимумом в зоне активной флокуляции коллоидов.

### **8.3 Углеводороды взвеси в зоне смешения**

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 (Экологическая политика..., 2003).

Часть этих веществ задерживается высшей водной растительностью волжской дельты, действие которой по ряду оценок сравнимо с действием всех очистных сооружений в бассейне р. Волги (Островская и др., 2009а). Другая часть выносится в зону смешения речных и морских вод. В северной части моря воды, выносимые Волгой, разделяются на две ветви. Основная часть волжской воды направлена вдоль западного берега на юг, входя в циклоническую циркуляцию вод Северного Каспия (Соколова, Абля, 2007). Меньшая из них проходит вдоль северного берега на восток, сливаясь с водами р. Урал и образует небольшой замкнутый круговорот.

Согласно модели, предложенной академиком А.П. Лисицыным, геохимический барьер река-море - маргинальный фильтр (Лисицын, 1994, 2014), состоит из трех основных частей, принципиально различающихся по их функциям: гравитационной, физико-химической и биологической. В гравитационной зоне, из-за подпора речных вод морскими, происходит осаждение песчано-алевритовых фракций: эта область характеризуется высокой мутностью вод и затрудненным фотосинтезом. В физико-химической зоне происходит захват коллоидов и растворенных соединений (зона флокуляции и коагуляции). После осаждения различных соединений с просветлением воды развивается фитопланктон и возникает биологическая зона (ассимиляция и трансформация растворенных веществ, минерального и органического состава).

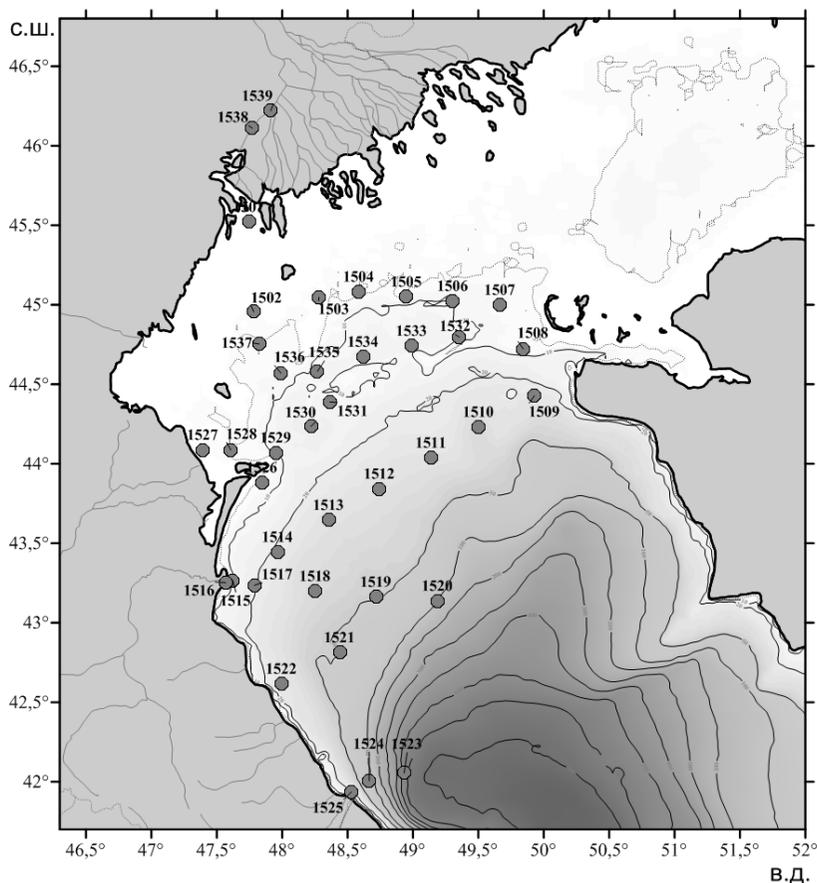
В осеннюю межень 2015 г. были проведены исследования АУВ в поверхностных водах в районе устьевого взморья р. Волги, у Дагестанского побережья вблизи устьев рек Терек и Сулак, а также в открытых районах моря (рейс НИС «Никифор Шуреков»). Станции отбора проб представлены на рис. 8.16.

Во время весеннего паводка 2016 г. были также отобраны пробы на устьевом взморье р. Урал.

Взвеси выделяли из поверхностных вод на ядерные фильтры (0,45 мкм) под вакуумом при 0,4 атм. для определения их концентрации (гравиметрически) и состава (с помощью сканирующего электронного микроскопа на приборе JSM-U31, фирмы Jeol, Япония) и на стекловолоконистые фильтры GF/F (0,7 – 1,2 мкм) для изучения органических соединений –  $C_{орг}$ , липидов, углеводов (алифатических – АУВ, и полициклических ароматических - ПАУ), а также хлорофилла «а».

$C_{орг}$  во взвесах и в ДО определяли методом сухого сжигания на анализаторе АН-7529 (Россия) (Люцарев, 1986); липиды и АУВ – методом ИК-спектрофотометрии (Немировская, 2004) на приборе IRAffinity-1 (фирма Shimadzu, Япония), содержание и состав полициклических ароматических углеводов – ПАУ (методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографах Милихром-02 (фирма

Эконова; Россия) и LC-20 Prominence (фирма Shimadzu), хл «а» – флуоресцентным методом на приборе Trilogy (фирма Turner, США). Подробности методов описаны (Люцарев, 1986; Немировская 2004, 2013, 2016; Немировская, Бреховских, 2008, UNESCO, 1994).



**Рис. 8.16** Карта станций отбора проб осенью 2015 г. (изолиниями показаны глубины моря)

В поверхностных водах концентрации липидов и АУВ изменялись в очень широких интервалах: 29-1468 мкг/л и 1-691 мкг/л соответственно (табл. 8.6).

При средней концентрации АУВ 117 мкг/л, стандартное отклонение ( $\sigma$ ) составляло 185 мкг/л и превышало среднюю величину, при этом максимальная концентрация превышала минимальную величину в 576 раз. Столь большая изменчивость концентраций АУВ в поверхностных водах наблюдалась только во фронтальных зонах водоемов или в акваториях с высоким уровнем загрязнения нефтяными углеводородами (Немировская, 2013).

Таблица 8.6

Содержание взвеси и органических соединений в поверхностных водах в зоне смешения

Значение	Взвесь, мг/л	Липиды	АУВ	% АУВ от липидов	Липиды	АУВ
		мкг/л			мкг/мг взвеси	
<i>Северо-западная часть, сентябрь 2015 г.</i>						
Среднее	5	261	117	34	105	41
Максимум	26	1468	691	65	505	315
Минимум	0,5	29	1	4	5	2
$\sigma^*$	7	344	185	-	-	-
<i>Устье р. Урал, паводок 2016 г.</i>						
Среднее	57.11	932	277	30	16	5
Максимум	76.6	1136	313	28	15	4
Минимум	33,5	662	249	38	12	5
$\sigma^*$	15.22	130	20	-	-	-

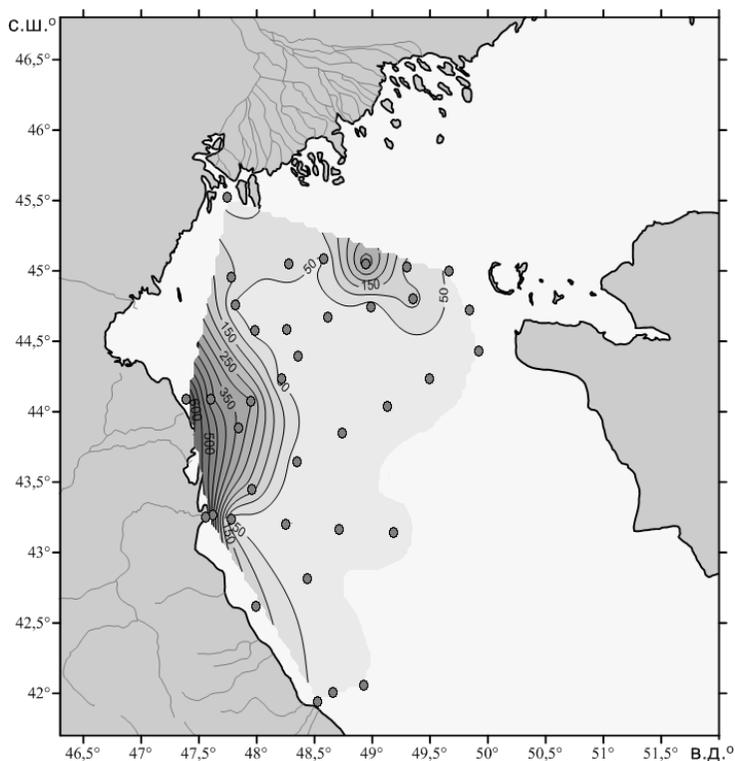
Примечание:  $\sigma^*$  – среднеквадратичное (стандартное) отклонение

Концентрации АУВ, превышающие 50 мкг/л (ПДК для растворенных нефтяных углеводородов), встречаются в морских водах редко (Немировская, 2013), в то время как в речных наблюдаются довольно часто (Брызгало и др., 2015). При этом их отличает высокая временная изменчивость.

В отмелой зоне устьевого взморья р. Волги концентрации АУВ (рис. 8.17) изменялись скачкообразно: от 27 мкг/л (ст. 1501) до 113 мкг/л (ст. 1502 на выходе из судоходного канала), что указывает на их расположение в физико-химической зоне маргинального фильтра.

На ст. 1503 концентрация АУВ снижалась, но оставалась еще довольно высокой – 75 мкг/л. По своей гидрофобной природе АУВ легко сорбируются взвесями, и их содержание определяется в основном концентрацией взвеси. Скорее всего, при интенсивных октябрьских штормах на мелководье происходит взмучивание донных осадков, что может увеличивать количество взвеси в воде, но не концентраций АУВ. Поэтому не наблюдалась зависимость в распределении взвеси и АУВ.

Летом 2006 г. содержание органических соединений во взвеси изменялось в интервале:  $C_{\text{орг}}$  – 0,18–5,77 мг/л; липидов – 130–710 мкг/л, АУВ – 9–500 мкг/л, ПАУ – 20–109 нг/л (Немировская, Бреховских, 2008). Наиболее высокое содержание на взморье Каспийского моря было тогда установлено в районе о. Тюлений, с максимумом на станции, где происходил дампинг грунта при очистке судоходного канала. При этом в поверхностных водах липиды взвеси в основном состояли из АУВ, так как их доля в среднем составили 74,7% от липидов.



**Рис. 8.17** Распределение АУВ (мкг/л) в поверхностных водах северо-западной части Каспийского моря, осень 2015 г.

Известно, что в районах, загрязненных нефтью, доля АУВ в составе липидов обычно повышается (Немировская, 2013). При этом АУВ взвеси в 2006 г. 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.

На станциях в районе о-ва Тюлений состав алканов был ближе к биогенному, и имел бимодальное распределение гомологов с максимумами в низкомолекулярной области при  $n-C_{17}-C_{18}$  (автохтонные алканы фитопланктона), а в высокомолекулярной — к нечетным гомологам  $n-C_{25}-C_{27}$ , СРІ (отношение нечетных к четным гомологам)=1,2. В 2009 г. в поверхностных водах в рукавах Нижней Волги их концентрации во взвеси были значительно ниже, изменяясь в интервале 7—39 мкг/л (Островская и др., 2009а).

В наших исследованиях осенью 2015 г. доля АУВ в составе липидов была меньше и в среднем составила 34%. Распределение концентраций липидов и АУВ коррелировало между собой ( $r=0,98$ ). Последнее может указывать на значительную степень трансформации АУВ, так как липиды в основном состоят из продуктов жизнедеятельности морских организмов,

а АУВ имеют как биогенную, так и антропогенную природу – нефтяное происхождение.

В противоположность отмелой зоне взморья р. Волги в устьевых областях рек Терек и Сулак осенью 2015 г. изменение концентраций АУВ, аналогично концентрациям взвеси и хлорофилла «а», укладывалось в классическую схему их распределения в маргинальных фильтрах рек (Лисицын, 1994, 2014).

Максимум АУВ (660 мкг/л для р. Терек и 690 мкг/л для р. Сулак, рис. 8.17) наблюдался при минимальной солености и максимальном содержании взвеси (15,9–17,4 мг/л, рис. 8.18), а минимум – в морской части с фоновыми концентрациями АУВ (12–21 мкг/л) и взвеси (0,7 мг/л) (Амбросимов и др., 2016).

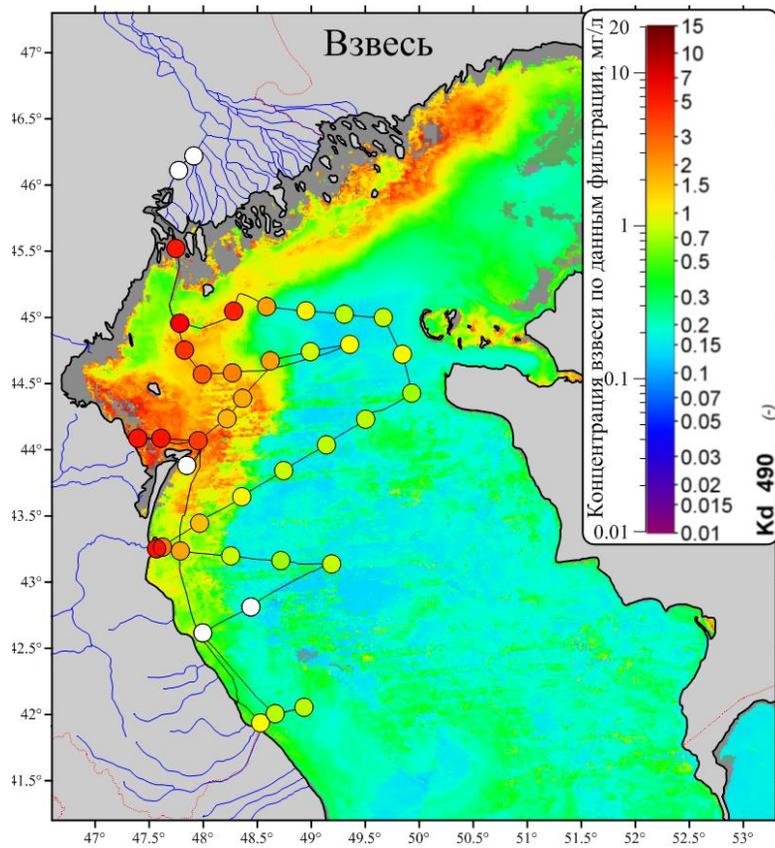
В восточной части исследуемого района на ст. 1505 при довольно низких концентрациях взвеси (1,09 мг/л) и хлорофилла «а» (0,5 мкг/л) также было определено повышенное содержание АУВ – до 344 мкг/л (рис. 8.17 и 8.18), с максимумом в пересчете на количество взвеси – 314,8 мкг/мг.

Резкий рост концентраций АУВ (в 9 раз, до 120 мкг/л) был также установлен на ст. 1332, расположенной поблизости. Поэтому коэффициент корреляции в распределении АУВ и взвеси в поверхностных водах для всего исследованного района Каспия составил всего 0,52.

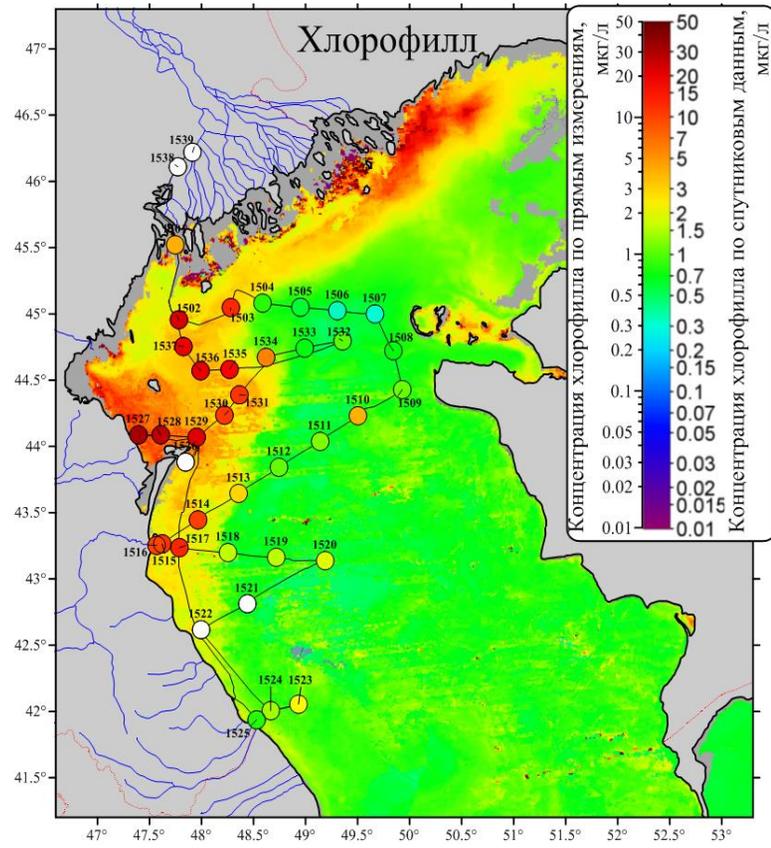
Согласно данным мониторинга, проводимого Росгидрометом на вековых разрезах в 2012 г., в растворенной форме содержание АУВ в поверхностных водах изменялось в среднем от 70 до 100 мкг/л, и максимальная концентрация не превышала 210 мкг/л (Обзор состояния и загрязнения..., 2014).

Полученное нами среднее содержание АУВ во взвеси в поверхностных водах Северного Каспия (119 мкг/л) выше этих данных. Суммарные концентрации ПАУ в поверхностном слое воды осенью 2015 г. изменялись в диапазоне от 11 до 47 нг/л, и укладывались в интервал их изменчивости в открытых водах большинства морей (Fernandes, Sicre, 1999). В их составе доминировал фенантрен, имеющий преимущественно природное происхождение, флуорантен и пирен (рис. 8.19), образующиеся в основном при горении топлива (Tolosa et al., 2004).

Довольно высокие концентрации присущи также хризену и нафталину. Доля нафталина, маркирующего нефтяное происхождение полиаренов максимальна на ст. 1505 – 48%. Концентрации бенз(а)пирена не превышали ПДК (5 нг/л), и в большинстве случаев были ниже предела обнаружения аналитического метода, как и других высокомолекулярных полиаренов.

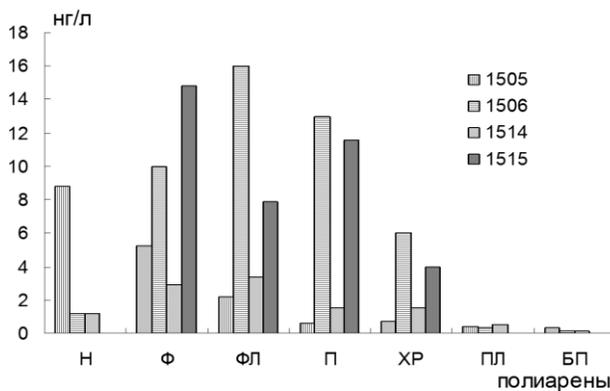


а)



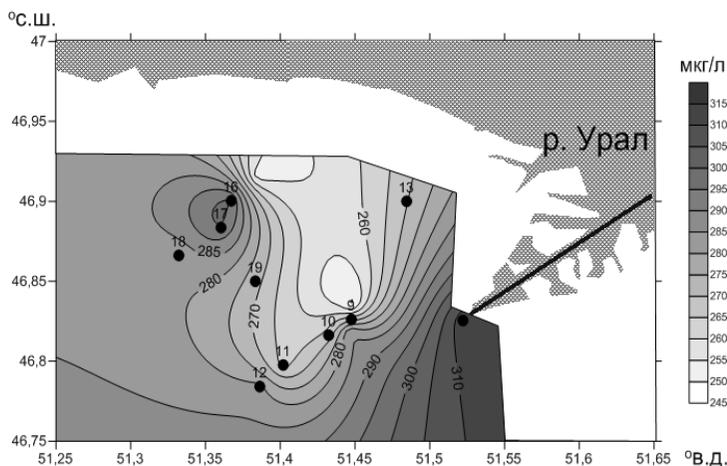
б)

**Рис. 8.18** Распределение в октябре 2015 г. в поверхностных водах Каспийского моря фильтрационной взвеси (а) - кружки, наложенное на спутниковое распределение коэффициента ослабления света на длине волны 490 нм и хлорофилла (б) по прямым данным, наложенное на спутниковое распределение хлорофилла. Белые кружки – данные отсутствуют



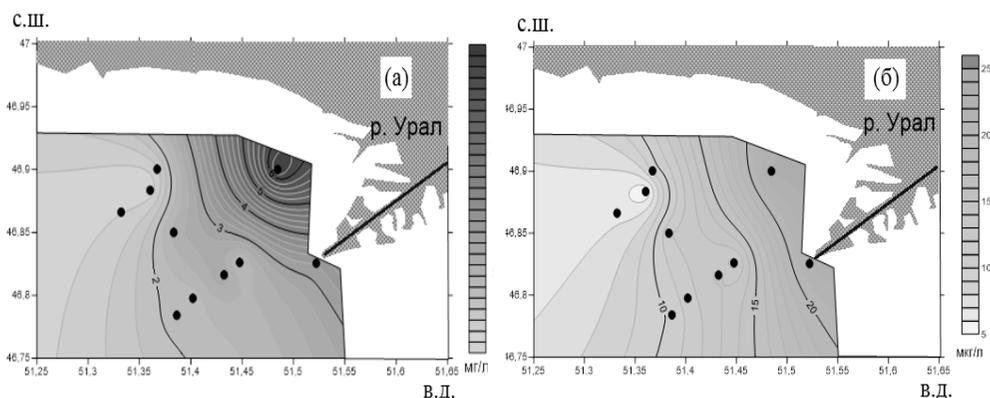
**Рис. 8.19 Состав ПАУ во взвеси поверхностных вод на отдельных станциях, осень 2015 г. (Н – нафталин, Ф – фенантрен, АН – антрацен, ФЛ – флуорантен, П – пирен, ХР – хризен, ПЛ – перилен, БП – бенз(а)пирен)**

В период весеннего паводка 2016 г. поверхностных водах на устьевом взморье р. Урал содержание АУВ было довольно высоким (249-313 мкг/л, в среднем 277 мкг/л), и слабо изменялось в водах полигона (табл. 8.6, рис. 8.20), так как пробы были отобраны только в прибрежной зоне. Связано это очевидно с сильным перемешиванием вод, так как стандартное отклонение составило всего 6,7% от средней величины. При этом наблюдалась лишь слабая корреляция между АУВ и липидами ( $r=0,43$ ) и между липидами и взвесью ( $r=0,53$ ). Обусловлено это может быть как особенностями исследуемой области, так как со стоком реки поступает много минеральных частиц.



**Рис. 8.20 Распределение АУВ (мкг/л) в поверхностных водах устья р. Урал, весна 2016 г.**

Концентрации взвеси и хлорофилла «а» также были высокими, в среднем составляя 57,1 мг/л и 12,2 мкг/л соответственно. В то же время изменчивость их концентраций по площади полигона была низкой (рис. 8.21), и стандартное отклонение, составляя 27 и 24 % соответственно для взвеси и хлорофилла «а», в обоих случаях было выше, чем для АУВ. По-видимому, во время половодья зона смешения вод р. Урал с морскими располагалась мористее района исследования, поэтому не было отмечено четкой разницы в концентрациях этих веществ между речными и морскими водами. В то же время наиболее высокое содержание липидов (1136 мкг/л), АУВ (313 мкг/л) и взвеси (76,6 мг/л) установлены на ст. 5, более всего приближенной к устью р. Урал.



**Рис. 8.21** Распределение концентрации взвеси (а) и хлорофилла «а» (б) в поверхностных водах устья р. Урал, весна 2016 г.

Если судить по полученным в поверхностных водах концентрациям АУВ, в устье р. Урал, то их величины превышают ПДК для нефтяных УВ (50 мкг/л) в среднем в 5,6 раз. Однако необходимо учитывать, что величина ПДК установлена для растворенных форм АУВ. Во время половодья, когда при таянии снега и льда в воды рек попадает много минеральной взвеси и загрязнений, накопленных за зиму, концентрации загрязняющих веществ в речных водах обычно выше, чем во время межени. Поэтому столь высокие концентрации АУВ могут быть обусловлены, как поступлением нефтепродуктов со взвесью, так и природными процессами. В пересчете на воздушно-сухую взвесь в устьевой области р. Урал содержание АУВ не превышало 9 мкг/мг, и было значительно ниже, чем во время половодья в водах Северной Двины, где они превышали 50 мкг/мг взвеси (Немировская, 2013). В то же время необходимо учитывать, что концентрации взвеси в водах Северной Двины, протекающей по гумусовым почвам, во время половодья были значительно ниже и не превышали 30 мкг/л, а для р. Урал колебались в интервале 33,5-76,6 мг/л.

Корреляция в распределении концентраций взвеси и АУВ ( $r = 0,01$ ) и хлорофилла «а» и АУВ ( $r = -0,11$ ) отсутствовала, т.е. биологические процессы практически не сказывались на распределении АУВ. Последнее может косвенно указывать на загрязненность поверхностных вод нефтепродуктами. В то же время довольно низкая доля АУВ в составе липидов (30%) свидетельствует о значительной трансформации АУВ, так как при поступлении нефти доля АУВ в составе липидов повышается. В частности возле берегов Европы в загрязненном нефтью районе при резком увеличении концентраций АУВ (в среднем 77 мкг/л), их доля в составе липидов повышалась до 61% (Немировская, 2013).

Таким образом, зону смешения, расположенную в северной части Каспийского моря, можно отнести к районам с повышенным уровнем содержания АУВ. В речных водах ОВ взвеси обычно имеет терригенную природу (Немировская, 2013). В Северном Каспии на терригенное ОВ накладывается поступление антропогенных соединений, что приводит не только к увеличению концентраций АУВ во взвеси, но и к изменению их состава. Влияние р. Волги сказывается в распространении потоков из восточных и западных рукавов дельты, причем последний является более мощным (Шиганова и др., 2003). Возможно поэтому пробы взвеси, отобранные в западной части исследуемого района, характеризовались довольно высоким содержанием органических соединений.

В области смешения речных вод с морскими, как показали полученные данные, в качестве основных источников АУВ рассматривается нефтяное загрязнение. В то же время под действием физических и биогеохимических процессов нефтяные АУВ, деградируют, особенно быстро в поверхностных водах. В самой фильтрационной взвеси редко доминируют автохтонные алканы, чаще всего высокомолекулярная антропогенная группа с примесями компонентов морского происхождения, так как содержание (по весу) в них пелитовой фракции ничтожно. Поэтому во всех пробах взвеси превалируют АУВ, типичные для прибрежных макрофитов и травянистых растений. Эти АУВ 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 составе ПАУ взвеси доминируют легкие гомологи — фенантрен и нафталин. Фенантрен генерируется в почвах из погребенной биомассы (Ровинский и др., 1988), и его высокое содержание во взвеси так же, как состав АУВ, подтверждает наземное происхождение золотого материала. Нафталин и его гомологи относятся к доминирующим аренам в нефтепродуктах (Tolosa et al, 2004). Высокие концентрации флуорантена могут быть обусловлены как антропогенным влиянием, так и

трансформацией состава ПАУ при дальнем атмосферном переносе, так как флуорантен обладает большой стабильностью.

Следовательно, состав как АУВ, так и ПАУ во взвеси имеет смешанный генезис: природный и антропогенный. Концентрации АУВ во взвеси в поверхностных водах зависят в значительной степени от времени года (паводок, межень) и трофности района. Еще В.И. Вернадский отмечал (2001), что УВ – вещества, не чуждые природной среде. Величина ПДК установлена для растворенных нефтяных УВ в лабораторных условиях и не учитывает биологический статус водоема и его трофность. Поэтому оценка загрязненности акватории нефтью при сравнении только с величиной ПДК (Обзор состояния и загрязнения..., 2014) вызывает большие сомнения.

## **ГЛАВА 9. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ КАСПИЙСКОГО МОРЯ**

### ***9.1 Физико-географическая характеристика***

Каспийское море – самый большой внутренний водоем в мире, занимающий обширную низменность на стыке Европейского и Азиатского континентов. Длина Каспия составляет приблизительно 1030 км, максимальная ширина – 435 км, минимальная – 196 км. Море не соединяется с мировым океаном, в настоящее время уровень Каспия на 27,5 м ниже среднего уровня мирового океана. Общая длина побережья Каспия составляет почти 7 тыс. км, площадь поверхности – 386,400 км<sup>2</sup>. Объем воды в море – 78 700 км<sup>3</sup> (Гидрометеорология и гидрохимия, 1992).

Уровень Каспийского моря подвержен значительным колебаниям, обусловленным изменениями водного баланса, и прежде всего, стока р. Волги. Вековые колебания уровня могут превышать 3 м. Размах внутригодовых колебаний составляет 30–35 см (Гидрометеорология и гидрохимия, 1992).

Каспийское море условно делится на три части: северную, среднюю и южную. Граница между северной и центральной частями проходит по краю северного Каспийского шельфа (Мангышлакский порог), между островом Челекен (около устья р. Терек) и мысом Тюб-Караган (Порт Шевченко). Граница между центральной и южной частями пролегает от Апшеронского полуострова, соединяя остров Жилой на западе с мысом Кули на востоке (к северу от Туркменбаши).

Северная часть занимает около 25% общей площади, средняя и южная – примерно по 37%. Однако объем вод Северного Каспия составляет только 0,5% от общего объема, Среднего – 33,9%, а Южного – 65,6%. Эти величины отражают батиметрию Каспия. Основная особенность центральной части – Дербентская впадина с глубиной более 500 м. Южная часть включает Южную Каспийскую впадину с ее самой глубокой точкой – 1025 м ниже уровня моря (Каспийское море, 1986).

Северный Каспий отличается от остальной части Каспийского моря пониженной соленостью и обширной мелководной зоной со средними глубинами менее 5 м. Фактически он представляет собой устьевое взморье Волги, где происходит интенсивное смешение пресных речных и соленых морских вод, и играет важную роль в процессах переноса и накопления органических и неорганических соединений, поступающих со стоком Волги. На Северный Каспий приходится основная (более 85%) часть

## ГЛАВА 9. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

поверхностного стока воды в Каспийское море. В многоводные годы объем речного стока составляет 75% от объема северной части моря.

Протяженность Северного Каспия с востока на запад в 1,5 раза больше (около 530 км), чем с востока на юг (примерно 350 км). Наибольшую протяженность он имеет вдоль своей главной оси, следующей в направлении с юго-запада на север-восток (примерно 570 км). Северный Каспий в свою очередь делят на две части: восточную и западную, граница между которыми проходит по линии, соединяющей остров Кулалы с островом Новинским (рис. 9.1).



Рис. 9.1 Северный Каспий

В силу своей мелководности средняя глубина и площадь акватории Северного Каспия существенно зависят от колебаний уровня, размах которых в XX-м столетии составил 3 м. При уровне моря  $-27,0$  м БС, близком современному, площадь Северного Каспия составляет 105 тыс. км<sup>2</sup>, а объем вод 442 км<sup>3</sup> (Каспийское море, 1989).

В северной части моря ежегодно с ноября по март появляется лед. В суровые зимы льдом покрывается вся акватория Северного Каспия, в мягкие зимы лед держится на мелководьях в пределах 2–3 метровой изобаты (Гидрометеорология и гидрохимия, 1992).

### 9.2 Температура и соленость вод Северного Каспия

В Северном Каспии выделяется семь физико-географических районов, отличающихся по термическому режиму вод, который

ГЛАВА 9. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ  
ЗАГРЯЗНЕНИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ  
КАСПИЙСКОГО МОРЯ

---

формируется под воздействием климатических факторов, батиметрических особенностей рельефа дна и притока речных вод (Архипова, 1957). Северная, мелководная, часть располагается в пределах приустьевого волжского района, находящегося под воздействием волжского стока, а южная его часть находится в центральном (глубоководном) районе, подверженном влиянию вод, поступающих из Среднего Каспия.

Температура поверхностного слоя вод Северного Каспия отличается высокой сезонной изменчивостью с годовой разностью до 26°C. Зимой температура воды по всей толще деятельного слоя, как правило, понижается от декабря к февралю и достигает в январе–феврале 1°C в северных районах и 0°C вблизи кромки льда. При этом вертикальные термические градиенты во всей толще вод малы благодаря интенсивному развитию процессов зимнего конвективного перемешивания. В районах, изолированных от открытого моря, при интенсивном ледообразовании или нарастании льда в отсутствии перемешивания возможно переохлаждение воды с температурой ниже точки замерзания. Случаи переохлаждения вод отмечаются во всех районах Северного Каспия в разные годы (Гидрометеорология и гидрохимия, 1992).

В поверхностном слое температура воды в феврале возрастает с севера на юг (от 0,8°C у о. Тюлений до 3,2°C в районе свала глубин). В марте отмечается повышение температуры поверхностного слоя воды западной части Северного Каспия за счет теплового влияния стока Волги, при этом в глубоководном районе по сравнению с февралем температура практически не меняется. В апреле начинается интенсивный прогрев поверхностных вод, особенно ощутимый в мелководных районах.

От апреля к маю скорость роста температуры воды составляет 5-7°C в месяц. Затем темпы роста температуры поверхностного слоя замедляются. Максимум в сезонном ходе температура воды достигает в июле (25,8°C).

В сентябре, вследствие постепенного охлаждения поверхностного слоя, температура воды понижается на 2–4°C. С сентября по октябрь скорость ее понижения в более мелководных районах возрастает до 8°C/мес. В результате осеннего охлаждения создаются значительные горизонтальные градиенты поверхностной температуры между северной и южной частями Северного Каспия. В ноябре–декабре понижение температуры поверхностного слоя продолжается более медленными темпами. В осенне-зимний период, с октября по март, температура воды в поверхностном слое в целом повышается с севера на юг и с запада на восток. При этом в районе исследований выделяется фронтальная зона с повышенными градиентами температуры (Косарев, Тужилкин, 1995).

ГЛАВА 9. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ  
ЗАГРЯЗНЕНИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ  
КАСПИЙСКОГО МОРЯ

Максимальная разница температурных величин поверхностного и придонного горизонтов характерна для южных районов Северного Каспия, где на фоне сравнительно высокого прогрева поверхностных вод (13–15°С) температура в придонном слое в среднем составляет 7–10°С вследствие адвекции холодных среднекаспийских водных масс.

Исследования, проведенные в северо-западной части Каспийского моря Каспийским институтом рыбного хозяйства (КаспНИРХ) в период 1997–2006 гг., позволили получить более современные данные о поле температуры воды в Северном Каспии (табл. 9.1).

**Таблица 9.1**  
**Температура воды в северо-западной части Каспийского моря в 1997–2006 гг. (Экологические мониторинговые исследования..., 2007)**

Горизонт	Температура воды, °С		
	средняя	минимум	максимум
<b>Весна</b>			
Поверхностный	15,2	8,4	19,4
Придонный	11,4	7,2	15,9
<b>Лето</b>			
Поверхностный	20,9	17,9	23,5
Придонный	17,1	9,4	22,3
<b>Осень (сентябрь–октябрь)</b>			
Поверхностный	22,5	19,6	24,4
Придонный	18,3	9,7	24,3

Эти исследования, в целом, показали те же основные особенности температурного режима, что были описаны выше. Сезонная динамика данного района отличается интенсивным прогревом в июне, который в середине летнего периода достигает максимума. Вместе с этим, в начале осени характерно сохранение сравнительно высоких температурных величин. Повышенный теплозапас в большей степени характерен для южных участков акватории. Вертикальное распределение температуры воды определяется прогревом вод поверхностного горизонта и поступлением среднекаспийских более холодных вод. При этом начало образования температурной стратификации характерно для окончания весеннего периода при сравнительно высоком прогреве поверхностных вод. Летом, в условиях высокого прогрева, на основной части рассматриваемой акватории (преимущественно до 10–метровой изобаты), формируются однородные по вертикали водные массы; температурная стратификация сохраняется в ее южной части.

Каспийское море – солоноватоводный бассейн, соленость которого в 3 раза меньше средней солености вод Мирового океана. На границе Северного и Среднего Каспия среднегодовая соленость воды не

## ГЛАВА 9. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

---

превышает 13‰. Межгодовые и сезонные изменения солености Северного Каспия в основном обусловлены колебаниями волжского стока и водообменом со Средним Каспием. Условной границей между северокаспийской и поверхностной среднекаспийской водными массами принята соленость 11,5‰ (Косарев, Тужилкин, 1995). В специфических условиях Северного Каспия, представляющего собой обширную область смешения речных и морских вод, соленость является не только одной из важнейших физико-химических характеристик, но и во многом определяет его биологическую продуктивность, развитие отдельных комплексов гидробионтов. Многолетними исследованиями установлено, что основные скопления полупроходных рыб приурочены к водам с соленостью менее 8‰ (Гидрометеорология и гидрохимия, 1992).

Сезонные изменения солености каспийских вод достаточно хорошо согласуются с динамикой волжского стока. Весной, по мере увеличения притока речных вод, соленость на границе Среднего Каспия с западной частью Северного уменьшается. Прогретые воды с пониженной соленостью распространяются в виде интрузии на юг вдоль западного побережья Среднего Каспия в слое 0–10 м.

Вертикальное распределение солености в Северном Каспии отражает сложный процесс смешения соленых среднекаспийских вод и распресненных речным стоком вод Северного Каспия, на который накладываются эффекты испарения и атмосферных осадков. Существенное влияние на него оказывает также циркуляция вод (компенсационный подток вод из Среднего Каспия, ветровое перемешивание и др.).

С марта по сентябрь отмечается некоторый рост солености с глубиной. В мае–июне слой скачка значительно заглублен (12–15 м) и слабо выражен. Величина градиента солености лежит в пределах 0,10–0,15‰ на метр. Максимальный градиент, связанный с компенсационным подтоком соленой воды из Среднего Каспия, наблюдается в июле (0,44‰ на метр). При этом слой скачка солености поднимается до глубин 8–9 м. В августе–сентябре слой скачка опять заглубляется и становится более размытым. Вертикальный градиент солености в этот период не превышает 0,1‰ на метр.

Изменения солености за период 1997–2006 гг. по данным КаспНИРХа приведены в таблице 9.2. Исследования КаспНИРХ показывают, что в многоводные годы (с пониженным стоком Волги) опресняется северо-западный район акватории участка, а в маловодные – возрастает воздействие среднекаспийских вод, что приводит к заметному повышению солености в этом районе. Устойчивые вертикальные градиенты солености формируются на акватории, расположенной за

ГЛАВА 9. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ  
ЗАГРЯЗНЕНИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ  
КАСПИЙСКОГО МОРЯ

свалом глубин (4–10 м). Однако они могут проявляться и в весенне–летний период вблизи о. Малый Жемчужный вследствие компенсационного подтока среднекаспийских вод в придонном слое. Формирование вертикальной стратификации солености в летний период усиливается повышением температуры поверхностного слоя воды из-за его прогрева. Это приводит к образованию устойчивого пикноклина на рассматриваемой акватории, препятствующего вертикальному перемешиванию вод, и, как следствие, к дефициту растворенного кислорода в придонных слоях. Осенью пикноклин разрушается, и вертикальное распределение солености становится более однородным.

**Таблица 9.2**

**Соленость воды в северо-западной части Каспийского моря в  
1997–2006 гг. (Экологические мониторинговые исследования..., 2007)**

Горизонт	Соленость воды, ‰		
	средняя	минимум	максимум
<b>Весна</b>			
Поверхностный	8,21	2,48	12,54
Придонный	9,69	2,68	12,41
<b>Лето</b>			
Поверхностный	9,96	3,71	12,85
Придонный	10,83	3,69	13,05
<b>Осень (сентябрь–октябрь)</b>			
Поверхностный	11,94	10,74	12,56
Придонный	12,15	10,87	12,76

### **9.3 Зона смешения волжских и морских вод**

По величине солености и ее пространственному распределению на взморье Волги выделяются три основные зоны: пресных или почти пресных вод (0,3–2 ‰); смешанных речных и морских вод (2–12 ‰); морских вод (>12 ‰) (Каспийское море, 1986, 1990). Зоны смешения вод играют роль геохимических барьеров, при транзите через которые происходит резкое изменение соотношения форм и миграционной способности загрязняющих веществ – значительное их количество в результате флоккуляции органических и неорганических частиц осаждается со взвесью (Лисицын, 1994). Границы этих зон и их площади изменяются во времени в зависимости от речного стока и ветра. Сток реки определяет среднее положение границы смешения вод. Ветровые течения – основной динамический фактор, влияющий на интенсивность перемешивания вод и вносящий существенное изменение в

## ГЛАВА 9. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

---

пространственное распределение солёности, сформировавшееся под влиянием стока реки. Кроме того, распределение солёности по акватории устьёвого взморья Волги зависит от местных факторов: глубины и рельефа дна, местоположения района относительно каналов и устьев водотоков дельты и удалённости его от Среднего Каспия. Изогалины обычно располагаются параллельно изобатам.

Заметное смешение речных и морских вод начинается в районе 3-метровой изобаты (50–55 км от морского края дельты) в межень и в 10–15 км мористее её в период половодья (Каспийское море, 1986). Весной и осенью распреснённые воды располагаются в крайних западных и восточных районах взморья. Между ними в более приглубой части (6–12 м) находится широкая полоса значительно осолонённой воды. Летом поверхностные распреснённые воды мало смешиваются с морской придонной водой, в результате чего распространяются в центральном приглубом районе моря почти на такое расстояние от дельты, как и в отмёлых западном и восточном районах. Появление периодически сгонной циркуляции и разрушение её нагонами приводит к тому, что процесс смешения речных и морских вод происходит, в основном, скачками и по вертикали, без значительного бокового смешения.

В связи с неравномерным распределением речных вод по акватории Северного Каспия наиболее интенсивное смешение происходит в его западной части. Наибольшие градиенты солёности здесь могут достигать 1‰/км (Каспийское море, 1990). Восточная часть Северного Каспия характеризуется более однородным полем солёности, т.к. большая часть речных и морских вод поступает сюда уже в трансформированном виде.

Солёность нарастает от 0 до 13 ‰ с удалением от дельты Волги. Внутри области моря с солёностью 2 до 10‰ градиенты солёности обычно существенно выше, чем за её пределами. Эта область получила название гидрофронта, его ширина составляет 20–60 км, иногда больше. До и после гидрофронта солёность меняется сравнительно медленно.

В целом, в Северный Каспий поступает из Среднего около 2000 км<sup>3</sup> солёной воды в год. Из Волги в Северный Каспий поступает в среднем 250 км<sup>3</sup> пресной воды в год. Эти объёмы и участвуют в формировании поля солёности. Применительно к условиям Северного Каспия линия гидрофронта проходит по изогалине 6,5‰ (Бондаренко, 1993).

Поле солёности вод Северного Каспия формируется под действием квазипостоянных и знакопеременных течений. Форма поля, положение линии гидрофронта и направленность изогалин, в основном, определяется квазипостоянными течениями, которые формируются в результате взаимодействия встречных потоков – солёной воды из Среднего Каспия и пресной из Волги (Бондаренко, 1993).

ГЛАВА 9. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ  
ЗАГРЯЗНЕНИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ  
КАСПИЙСКОГО МОРЯ

Таким образом, основная часть зоны смешения волжских и морских вод, выделяемая в диапазоне 2–8‰, располагается между изобатами 3–8 м, вся зона – между изобатами 3–14 м. Местоположение и размеры этой зоны зависят, в первую очередь, от величины расходов воды р. Волги. В период половодья морская граница зоны смешения под воздействием стокового течения смещается в сторону моря, а в межень – к дельте.

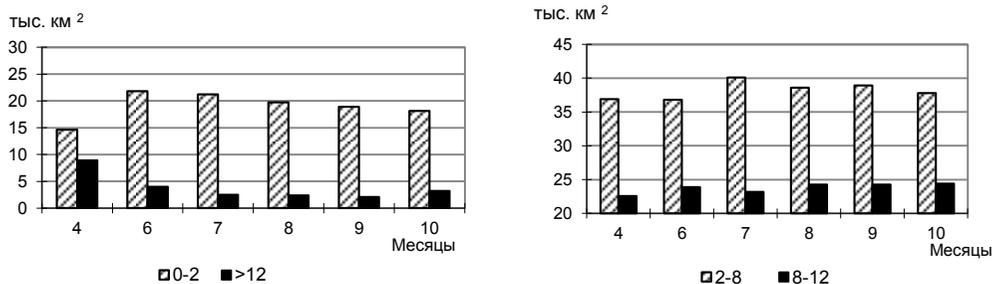
В поверхностном слое зона смешения вод может мигрировать в зависимости от стока Волги в пределах 130–180 км от морского края дельты, а на горизонте 5 м и ниже – в пределах 100–130 км (Устьевая область..., 1998). От стока Волги зависит и площадь фронтальной зоны (табл. 9.3).

Таблица 9.3

**Изменение площади фронтальной зоны в западной части Северного Каспия в характерные периоды (Гидрометеорология и гидрохимия, 1992)**

Период, годы	Уровень по в/п Баку, см	Сток Волги, км <sup>3</sup>	Площадь фронтальной зоны, тыс. км <sup>2</sup>
1959–1974	-28,33	229	11,2
1975–1978	-28,80	202	9,2
1979–1985	-28,15	262	11,2

При этом годовой объем стока р. Волги сравним с объемом вод самого Северного Каспия, и в период половодья пресные воды не только смешиваются с морскими, но и «выдавливают» их из северной части моря. Об этом наглядно свидетельствуют сезонные изменения площади зон с различной соленостью (рис. 9.2).



**Рис. 9.2** Сезонные изменения площади зон Северного Каспия, занимаемых водами с различной соленостью (0–2, 2–8, 8–12, >12 ‰) по многолетним данным (Гидрометеорология и гидрохимия, 1992)

Площадь зоны с соленостью от 2 до 12‰ мало подвержена сезонным колебаниям, по крайней мере, в период с апреля по октябрь. Относительная площадь зоны с соленостью от 0 до 2‰, а в среднем это почти 1/4 акватории Северного Каспия, изменяется в пределах от 17,5% (апрель) до 25,2% (июль). Площадь зоны с соленостью более 12‰ составляет в среднем всего 5% акватории Северного Каспия, но может уменьшаться до 2,9% (июль) и увеличиваться до 10,7% (апрель).

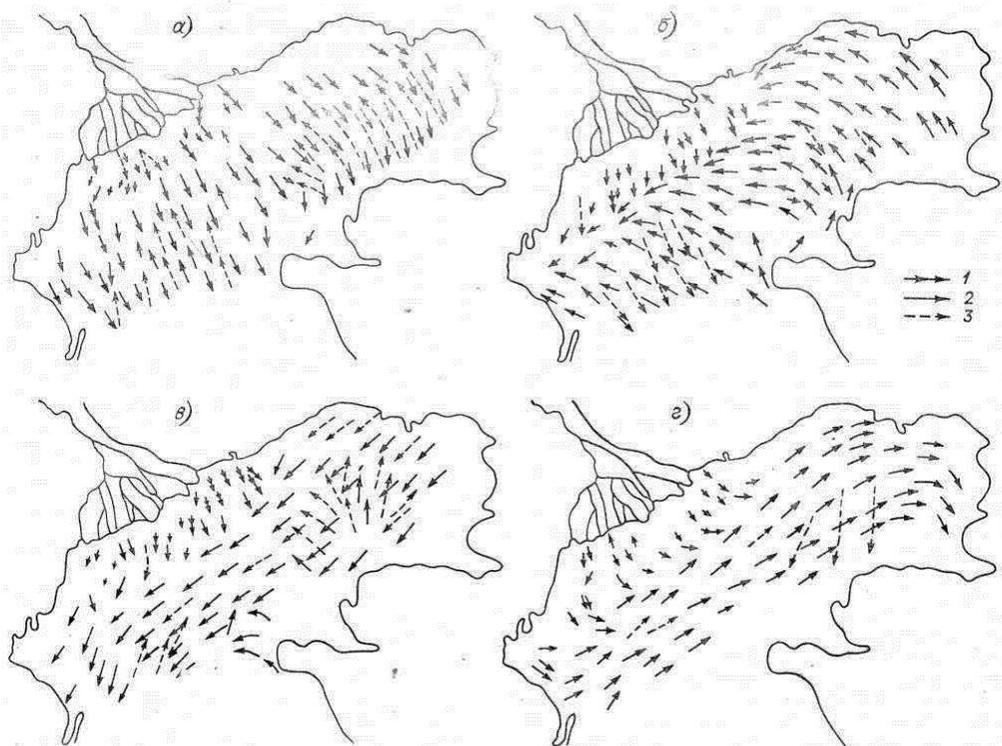
#### **9.4 Течения в Северном Каспии**

На формирование качества вод морских акваторий большое влияние оказывают процессы переноса ЗВ течениями. В Северном Каспии выделяются стоковые, плотностные, ветровые и компенсационные течения. Стоковые течения, обусловленные стоком рек, прослеживаются лишь в пределах их устьевых областей (в случае Волги – до глубин 12–15 м), и заметны лишь при устойчивом штиле. Поскольку повторяемость штиля мала (6–8%), то основное значение имеют ветровые течения. Мелководность северной части моря и особенности донного рельефа, обуславливающие резкие изменения направления и скорости ветрового течения, которое может быстро развиваться и быстро затухать, усиливает роль ветра в формировании течений. При переменном или ослабевающем ветре эти зависимости не выполняются, поскольку в этом случае начинают доминировать компенсационные (градиентные) течения.

В западной части Северного Каспия наиболее часто наблюдаются течения западного и восточного направлений, в восточной – юго-западных и южных. Скорости течения в этой части моря могут составлять до 100 см/с. Максимальные скорости, рассчитанные путем экстраполяции зависимости скорости течений от скорости ветра, могут достигать 1,2–1,3 м/с при скорости ветра 24–28 м/с. Средняя скорость течений для различных районов Северного Каспия – 14–18 см/с (Каспийское море, 1986). В центральной части Северного Каспия преобладающие скорости течений 10–15 см/с, максимальные скорости превышают значения средних скоростей в 4,7 раза (Скриптунов, 1984).

Направления течений с наибольшими абсолютными и средними скоростями совпадают с направлениями наибольшей повторяемости течений. В результате этого, основной перенос воды происходит вдоль главной оси Северного Каспия на юго-запад и северо-восток (Гидрометеорология и гидрохимия, 1992).

При юго-западных ветрах воды будут переноситься из западной в восточную часть Северного Каспия, а при ветрах северо-восточного направления – с востока на запад (рис. 9.3).



**Рис. 9.3 Стоковые (1) и ветровые течения на поверхности (2) и у дна (3) при устойчивых северо-западном (а), юго-восточном (б), северо-восточном (в) и юго-западном (г) ветрах (Гидрометеорология и гидрохимия, 1992)**

Наибольшую повторяемость имеют течения юго-западного (25,2%) и северо-восточного (15,6%) направлений, наименьшую – юго-восточного (5,2%) и северо-западного (6,7%) направлений, что согласуется с повторяемостью действующих над акваторией Северного Каспия ветров. Средние скорости юго-западных и северо-восточных течений составляют у поверхности 22 см/с и у дна 17 см/с.

Значительно меньшие скорости имеют юго-восточные и северо-западные течения (13 см/с на поверхности и 9 см/с у дна). Максимальные зарегистрированные скорости течений (до 72 см/с у поверхности и 65 см/с у дна) устанавливаются при устойчивом северо-восточном ветре силой 15–16 м/с.

В целом за безледный период преобладает перенос вод вдоль свала глубин взморья Волги, на запад и юго-запад. В придонном слое, при глубинах более 6–8 м почти во все сезоны незначительно преобладает перенос вод на восток и северо-восток (Устьевая область..., 1998; Скриптунов, 1984).

### ***9.5 Геологическое строение, осадконакопление и минералогия донных отложений Северного Каспия***

Северный Каспий, средние глубины которого не превышают 6,2 м, представляет собой слабонаклоненную к югу площадку, в пределах которой прослеживаются реликты древнего рельефа и русел палеорек. В наиболее мелководной части Северного Каспия довольно четко прослеживаются разветвленные долины Волги, Урала, Терека и не доходящих в настоящее время до моря Эмбы и Кумы. Восточная часть этого региона занята Уральской бороздиной, глубина которой местами превышает 5 м. Севернее полуострова Тюб-Караган находится Мангышлакская бороздина, также являющаяся палеодолиной. Ее глубина достигает 12 м. В северной части Каспия выделяется группа Тюленьих островов, среди которых наиболее крупными являются Кулалы (73 км) и Морской (65 км). В западной части Северного Каспия расположены острова Чечень (122 км), Тюлений (68 км) и множество низких островков в придельтовой части Волги. Для всей северной части Каспийского моря типичен эрозионный рельеф, постепенно «стираемый» осадконакоплением. Мощность осадочных накоплений достигает 12–15 км (Каспийское море, 1989).

Северный Каспий – благоприятная область для развития песков и крупных алевритов. На окружающей водоем суше, находящейся в полупустынной зоне, преобладают процессы физического выветривания, в частности ветровое. Водосборная же площадь Волги, Урала, Терека расположены в гумидной зоне, где активно протекают процессы химического выветривания, сопровождающиеся физическим разрушением горных пород и механическим смывом, что определяет алевритово-пелитовый состав аллювия этих рек. В процессе перераспределения значительная часть мелкоалевритовых и пелитовых частиц выносятся в Средний Каспий, оставаясь в северной части только на локальных участках.

Преддельтовые участки Волги, Урала, Терека, Уральская бороздина – морфологическая ловушка эрозионно-тектонического происхождения; Мангышлакский и Кизлярский заливы, околоостровные затишные зоны в районе Тюленьего архипелага представляют собой четыре типа дна в

## ГЛАВА 9. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

---

пределах шельфа, где могут образовываться тонкозернистые осадки. Как правило, они содержат в качестве примеси песчаный материал, в значительной мере раковины моллюсков и детрит (Каспийское море, 1989).

Планктон и бентос играют исключительно важную роль в современном осадкообразовании Северного Каспия. Пластинчатожаберные и брюхоногие моллюски активно накапливают карбонат кальция, планктон – кремнезем. Обилие бактерий обуславливает интенсивность процессов бактериального разложения органического вещества, способствуя обмену элементов в системе «грунт-вода». Годовая продукция живого вещества в Северном Каспии в пересчете на сухой вес составляет 314 млн т, причем 90% этой величины составляет продукция фитопланктона (Каспийское море, 1989; Клиге, Селиванов, 1995). Из-за активной минерализации лишь небольшая часть его выпадает в осадок. В ДО аккумулируется около 34% ежегодно поступающего в море органического вещества, т.е. примерно 7,2 млн. т. Другая важная составляющая биогенной седиментации – накопление раковинного материала в прибрежной зоне. В Северном Каспии ежегодно накапливается около 26 млн/ т ракуши.

Значительную роль в осадконакоплении играет хемогенное осаждение солей, один из источников которых – речной сток. Осаждаются, в основном, карбонатные соли, составляющие около 58% от 71 млн. т солей, поступающих с речным стоком. Тогда в результате химических процессов в ДО может поступать ежегодно до 40 млн т (Клиге, Селиванов, 1995). В целом, в Северном Каспии выделяют следующие типы осадков: галька, гравий, пески, крупные алевриты, мелкоалевритовые и глинистые илы (Хрусталева, 1978; Каспийское море, 1989).

Пески – один из наиболее распространенных литологических типов ДО Каспия. Наиболее широко представлены в северной части моря и на западном шельфе. Нижняя граница распространения песков находится на глубине от 2 до 100 м, и ее положение зависит от гидродинамического режима участка, морфологии дна и объемов поступления песчаного материала. Крупные алевриты отчетливо тяготеют к дельтам рек. В Северном Каспии они встречаются на взморье Урала, в Уральской бороздине, в виде отдельных рукавов предустьевой части Волги, в Мангышлакском и Кизлярском заливах. Так же, как и в песках, в них преобладают кварц, полевые шпаты и глауконит, изредка встречаются карбонаты. Мелкоалевритовые илы в Каспийском море представлены четырьмя разновидностями. Первая распространена в устьях Волги, Терека и Урала и по составу и генезису близка к крупным алевритам.

Вторая разновидность развита в Уральской бороздине, в Мангышлакском и Кизлярском заливах и представлена смесью раковин моллюсков и их детрита, цементированной мелкоалевритовым и глинистым материалом. Глинистые илы встречаются в пределах Уральской бороздины. Биогенные (ракушняковые) отложения особенно характерны для Северного Каспия и тяготеют к положительным элементам рельефа. В качестве примеси присутствуют песок, алеврит или оолитовые пески. Содержание органического вещества в ДО Каспийского моря в среднем колеблется от 0,7 % в песчаных отложениях до 1,2 % в глинистых (Пахомова, 1961).

### **9.6 Основные источники загрязнения**

Основными источниками загрязняющих веществ, поступающих на акваторию Каспийского моря, традиционно считаются речной сток, судоходство и промышленные и бытовые стоки с прибрежных территорий (Афанасьева, Коршенко, 1992; Государственный доклад, 2008-2010; Немировская, Бреховских, 2008; Проблемы качества вод..., 2013; Устьевая область..., 1998; Dumont, 1998). Например, считается, что около 50% УВ поступает с речным стоком, 35% - с промышленными сбросами с территорий и 5% приходится на неаварийные потери нефти при всех операциях ее добычи и транспортировки (КЭП, 2002). По другим оценкам (Чичерина и др., 2004), с поверхностным стоком с прибрежных территорий Каспийское море получает по 70-90 тыс. т нефтяных углеводородов ежегодно. Часто предполагается, что р. Волга, поставляющая в море около 80% пресного стока (Каспийское море, 1986; 1992; Устьевая область..., 1998), также вносит наибольший вклад и в его загрязнение (Касымов, 1994; Мехтиев, Гюль, 2006; Салманов, 1998).

Некоторые источники загрязняющих веществ, поступающих в Каспийское море, уже обсуждались в предыдущих главах, в частности волжский сток. Однако на акватории самого моря и на прилегающих к его прибрежным районам территориях существуют и другие источники загрязнения. Например, восточная часть Северного Каспия подвержена загрязнению нефтью, вызванному ее утечкой во время штормовых нагонов с прибрежных нефтяных месторождений, а также аварийными разливами при бурении и транспортировке нефти (Korshenko, Gul, 2006).

Степень загрязнения моря, связанного с затоплением нефтяных месторождений при подъеме уровня моря, в настоящее время трудно оценить (Tolosa et al., 2004). Законсервированные скважины в основном затампованы, однако некоторые из них продолжают выделять в окружающую среду газ, нефть и пластовые воды, насыщенные ЗВ (Панин и др., 2005). Характерной особенностью морской нефтедобычи и разведки

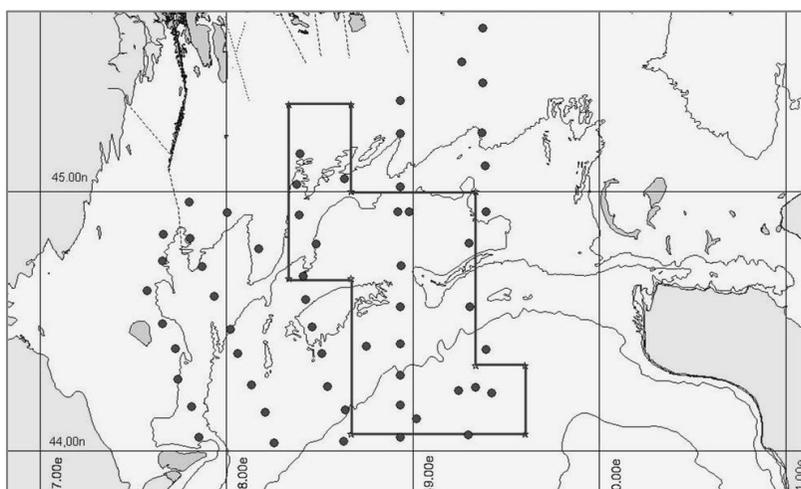
является также образование искусственных грифонов и сипов (выходы нефти и газов из скважины на поверхность).

Помимо этого, в районах Каспийского моря с высокой биологической продуктивностью широко представлены углеводороды и ПАВ биогенного происхождения, которые автоматически включаются в величину оценки уровня загрязнения.

### **9.7 Материалы и методы исследований**

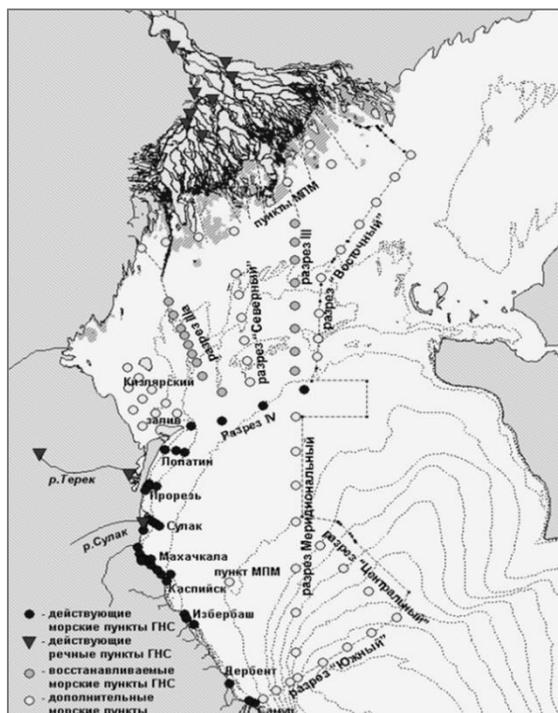
Далее в главах 10 и 11 будут представлены результаты анализа загрязнения вод и ДО западной части Северного Каспия тяжелыми металлами и углеводородами. Анализ проведен на основе материалов производственного экологического мониторинга, проводимого нефтяной компанией «ЛУКОЙЛ» на Северном Каспии в 1998–2003 гг. (всего 10 экспедиций по 45–50 станций каждая), а также материалов государственного мониторинга, выполненного по «Программе мониторинга трансграничных водных объектов Каспийского моря на 2012–2014 гг.» по сетке станций (6 экспедиций по 40–80 станций).

Схема отбора проб в 1998–2003 г. представлена на рис. 9.4, в 2012–2014 гг. – на рис. 9.5.



**Рис. 9.4** Схема отбора проб воды и донных отложений в северо-западной части Каспийского моря в 1998–2003 гг. (линией оконтурен лицензионный участок ЛУКОЙЛ «Северный»)

ГЛАВА 9. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ  
ЗАГРЯЗНЕНИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ  
КАСПИЙСКОГО МОРЯ



**Рис. 9.5** Схема отбора проб воды и донных отложений в северо-западной части Каспийского моря в 2012-2014 гг. (ГНС – государственная наблюдательная сеть, МПМ – международные пункты мониторинга)

В связи с тем, что сетка станций охватывает разные по размеру и расположению районы моря, анализ распределения и динамики ЗВ для этих двух периодов приводится далее отдельно.

Отбор и химический анализ проб воды и ДО на содержание тяжелых металлов (ТМ) проводился по аттестованным методикам (РД 52.262–91; РД 52.10.243–92; РД 52.10.556–95; РД 52.18.595–96) в специализированных лабораториях организаций Росгидромета, имеющих соответствующие лицензии и аккредитацию государственных органов.

Для определения содержания ТМ использовался метод атомно-абсорбционного анализа. В пробах воды определялись железо (Fe), марганец (Mn), цинк (Zn), медь (Cu), никель (Ni), свинец (Pb), кадмий (Cd), ртуть (Hg). В пробах донных отложений в 1998-2003 гг. дополнительно определялся кобальт (Co).

Отбор и химический анализ проб воды и ДО на содержание углеводов (алифатических и полициклических ароматических углеводов – ПАУ), органического вещества проводился по аттестованным методикам (РД 52.262–91; РД 52.10.243–92; РД 52.24.454–2006; РД 52.10.556–95; РД 52.18.595–96; РД 118.02–90; РД 52.24.661–2004)

в специализированных лабораториях организаций Росгидромета, имеющих соответствующие лицензии и аккредитацию государственных органов. Углеводороды определяли методом ИК-спектрофотометрии, который принят в нашей стране в качестве арбитражного при анализе нефтяных углеводородов. Обычно определяемые алифатические УВ по сложившейся терминологии приравниваются к нефтяным (Израэль, Цыбань, 1989, 2009). Поэтому в дальнейшем мы используем обозначение УВ для всей суммы алифатических углеводородов (природных и нефтяных).

Содержание и состав ПАУ определялся в 1998-2003 гг. методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, а в 2012-2014 гг. – методом хромато-масс-спектрометрии. В первом случае в пробах определялись нафталин (Н), 2-метилнафталин (2-МН), 2,6-диметилнафталин (ДМН), бифенил (БФ), фенантрен (Ф), антрацен (АН), бенз(а)антрацен (БАН), флуорен (ФЛУ), флуорантен (ФЛ), бенз(б)флуорантен (БбФЛ), бенз(к)флуорантен (БкФЛ), хризен (ХР), перилен (Пер), пирен (П), бенз(а)пирен (БаП).

В 2012-2014 гг. были определены концентрации следующих ПАУ: нафталин, 1-метилнафталин (1-МН), 2-метилнафталин, аценафтилен (АЦН), аценафтен (АЦ), флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз/а/антрацен, хризен, бенз/а/пирен, бенз/е/пирен (БеП), перилен, индено(1,2,3-сд)пирен (ИНД), дибенз/а,н/антрацен (ДБАН), бенз(г,н,и)перилен (БПер), бенз/к/флуорантен, бенз/б/флуорантен и бенз/л/флуорантен были измерены вместе как бенз/б+л/флуорантен (БбЛ).

Проведение всех химических анализов сопровождалось метрологическим контролем точности результатов измерений в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.589-2001 «Государственная система обеспечения единства измерений. Контроль загрязнения окружающей природной среды».

Статистическая обработка данных, корреляционный, факторный и кластерный анализ проводились с помощью программного пакета STATISTICA 6.0.

### ***9.8 Оценка поверхностного химического стока в Каспийское море***

**Химический состав вод рек Терек и Сулак в 2012 г.** Наблюдения за химическим составом и загрязненностью вод рек Терек и Сулак в рамках Программы Росгидромета по мониторингу трансграничных водных объектов Каспийского моря проводились в августе и октябре 2012 г. в трех пунктах: Каргалинский гидроузел и п. Аликазган на р. Терек и п. Сулак на

ГЛАВА 9. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ  
ЗАГРЯЗНЕНИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ  
КАСПИЙСКОГО МОРЯ

р. Сулак (Обзор состояния и загрязнения..., 2014). Результаты анализа химического состава и загрязненности речных вод приведены в табл. 9.4.

Воды данных рек, текущие с северных и восточных склонов Кавказа, отличаются высоким содержанием взвешенных веществ (до 100 мг/л и более), при этом мутность вод р. Сулак подвержена сильным колебаниям в связи зарегулированием стока каскадом небольших водохранилищ, самое нижнее из которых (Чирюртовское) практически уже заполнено речными наносами. Воды рек. Терек и Сулак были обогащены кислородом, содержание же органических веществ, оцениваемое по значениям БПК и ХПК, было небольшим.

**Таблица 9.4**  
**Химический состав вод рек Терек и Сулак в 2012 г. (Обзор состояния и загрязнения..., 2014)**

Показатель	август			октябрь		
	р. Терек		Р. Сулак	р. Терек		Р. Сулак
	Каргалинский г/у	п. Али-казган	п. Сулак	Каргалинский г/у	п. Али-казган	п. Сулак
Взвешенные вещества, мг/л	129	90	7	192	352	88
БПК <sub>5</sub> , мг/л	0,33	0,67	0,50	0,83	0,76	0,79
ХПК, мг/л	9,8	9,1	10,5	10,0	9,9	6,7
УВ, мг/л	0,10	0,12	0,03	0,09	0,11	0,06
Железо общее, мг/л	0,16	0,16	0,08	0,06	0,04	0,14
Fe <sup>3+</sup> , мг/л	0,11	0,12	0,03	0,03	0,02	0,08
Fe <sup>2+</sup> , мг/л	0,05	0,04	0,05	0,03	0,02	0,06
Цинк, мкг/л	6,8	7	5,7	4,3	4,7	4,2
Медь, мкг/л	5,7	5,5	5,1	5,1	4,9	3,7

Концентрация загрязняющих веществ (УВ, цинка и меди) в водах р. Терек была заметно выше, чем в водах р. Сулак в связи с тем, что бассейн Терека в хозяйственном отношении освоен лучше, чем бассейн Сулака, где нет ни одного промышленного предприятия, кроме консервных заводов. В летнюю межень концентрация общего железа в терских водах была выше, чем в сулакских, а в осеннюю межень, наоборот, в сулакских выше, чем в терских. От летней к осенней межени содержание органических и ряда загрязняющих веществ существенно не менялось, заметно снижалась только концентрация цинка и меди в водах обеих рек.

ГЛАВА 9. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ  
ЗАГРЯЗНЕНИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ  
КАСПИЙСКОГО МОРЯ

---

**Химический состав вод р. Волга в 2012 г.** Наблюдения за химическим составом и загрязненностью вод р. Волга в рамках Программы Росгидромета по мониторингу трансграничных водных объектов Каспийского моря проводились в сентябре, октябре и ноябре 2012 г. на 8 пунктах ГСН, расположенных в дельте р. Волга, включая п. Верхнее Лебяжье, расположенный в вершине дельты (Обзор состояния и загрязнения..., 2014). Учитывая небольшой размах пространственной изменчивости, данные наблюдений за каждый месяц были усреднены по всем пунктам, результаты приведены в табл. 9.5.

**Таблица 9.5**

**Химический состав воды в дельте р. Волги 2012 г. (Обзор состояния и загрязнения..., 2014)**

<b>Гидрохимические показатели</b>	<b>Сентябрь</b>	<b>Октябрь</b>	<b>Ноябрь</b>
Взвешенные вещества, мг/л	4,6	11,4	4,1
БПК <sub>5</sub> , мг/л	2,31	2,05	2,31
ХПК, мг/л	32,08	25,81	24,10
УВ, мг/л	0,04	0,07	0,04
Железо общее, мг/л	0,22	0,24	0,28
Марганец, мкг/л	7,3	6,3	4,9
Цинк, мкг/л	11,2	9,5	16,8
Никель, мкг/л	16,1	27,1	8,5
Медь, мкг/л	6,7	3,8	6,9
Свинец, мкг/л	0,51	1,63	3,03
Молибден, мкг/л	0,20	0,13	0,11
Кобальт, мкг/л	0,13	0,11	0,10
Кадмий, мкг/л	0,03	0,04	0,05
Ртуть, мкг/л	0,012	0,001	0,004
Олово, мкг/л	1,63	1,36	2,78
Хром, мкг/л	0,92	0,47	0,51

Результаты анализа химического состава воды р. Волга, приведенные в табл. 9.5, типичны для осенней межени в период зарегулирования ее стока (Устьевая область..., 1998). Для последнего десятилетия характерно снижение концентрации УВ в воде Нижней Волги по сравнению с последними десятилетиями XX-го века. Однако, концентрация некоторых тяжелых металлов (железа, цинка, никеля и меди) остается повышенной. Что касается временной изменчивости химического состава воды, то в 2012 г. заметные колебания от месяца к месяцу были характерны для концентраций большинства загрязняющих веществ.

**Оценка качества воды в дельтах рек Волга, Терек и Сулак.**  
Оценка качества вод российских рек, впадающих в Каспий, проводилась в

ГЛАВА 9. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ  
ЗАГРЯЗНЕНИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ  
КАСПИЙСКОГО МОРЯ

соответствии с РД 52.24.643-2002 «Метод комплексной оценки степени загрязненности поверхностных вод по гидрохимическим показателям». По данным наблюдений Росгидромета в последние годы (2005-2010 гг.) состояние загрязненности воды р. Волга и ее водохранилищ оценивается разрядом «б» 3-го класса – «очень загрязненная» или разрядом «а» класса – «грязная». Характерными загрязняющими веществами в воде р. Волга и ее водохранилищах являются: соединения металлов (Fe, Zn, Cu, Mn), органические вещества (по ХПК), легкоокисляемые ОВ (по БПК<sub>5</sub>), фенолы, УВ (табл. 9.6). Превышения ПДК по этим веществам фиксируется в отдельные годы или ежегодно в 50-100% случаев от общего числа проанализированных проб воды. На участке Нижней Волги характерными загрязняющими веществами, кроме названных, в отдельные годы были соединения ртути. В выносе загрязняющих веществ в р. Волга в устьевую область в последние годы наметилась тенденция снижения, особенно существенная по УВ и соединениям меди, хотя концентрация меди по прежнему может достигать критического уровня загрязненности.

**Таблица 9.6**  
**Оценка качества воды в нижнем течении рр. Волга, Терек и Сулак осенью 2012 года (Обзор состояния и загрязнения..., 2014)**

Пункт наблюдения	КИЗВ	УКИЗВ	Класс качества	Характеристика загрязненности воды
<i>р. Волга</i>				
Верхнее Лебяжье	82,64	4,59	4 а	грязная
Астрахань, ЦКК	77,93	4,33	4 а	грязная
Астрахань, ПОС	72,30	4,02	4 а	грязная
Астрахань, Ильинка	77,04	4,28	4 а	грязная
Подчалык	71,48	3,97	4 а	грязная
Красный Яр	61,78	3,43	3 б	очень загрязнённая
Кривая Болда	73,85	4,10	4 а	грязная
Камызяк	68,98	3,83	4 а	грязная
<i>р. Терек</i>				
Карагалинский г/у	41,16	2,94	3 б	очень загрязненная
п. Аликазган	35,66	2,55	3 а	загрязнённая
<i>р. Сулак</i>				
пгт. Сулак	36,16	2,58	3 а	загрязнённая

Как следует из данных, приведенных в табл. 9.6, осенью 2012 г. воды рек Терек и Сулак относились к 3-му классу качества вод

ГЛАВА 9. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ  
ЗАГРЯЗНЕНИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ  
КАСПИЙСКОГО МОРЯ

(«загрязненные» и «очень загрязненные»), а воды р. Волга во всех пунктах, расположенных в дельте Волги, за исключением одного (Красный Яр), относились к 4-му классу («грязные»). В качестве единственного критического показателя во всех реках и пунктах наблюдений выступала концентрация меди в речной воде, концентрация которой в 3-7 раз превышала ПДК для рыбохозяйственных водоемов.

**Химический сток рек России в Каспийское море осенью 2012 года.** На основании данных о химическом составе вод и информации об объеме водного стока, представленной Астраханским и Дагестанским центрами по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, был рассчитан химический сток рек России в Каспийское море.

Для расчета химического стока р. Волги использовались данные о стоке воды в вершине дельты и усредненные данные о химическом составе воды в дельте Волги. Для расчета химического стока р. Терек и р. Сулак использовались данные гидрологических и гидрохимических наблюдений, соответственно, на посту Аликазган и на посту п. Сулак. Результаты расчетов приведены в табл. 9.7 и 9.8.

. Таблица 9.7

**Водный и химический сток рек Терек и Сулак в 2012 г. (Обзор состояния и загрязнения..., 2014)**

Показатели стока	Август			Октябрь		
	р. Терек	р. Сулак	Всего	р. Терек	р. Сулак	Всего
Сток воды, куб. км	0,830	0,241	1,071	0,308	0,201	0,509
Взвешенные вещества, тыс. т	74,70	1,69	76,39	108,42	17,69	126,10
БПК <sub>5</sub> , тыс. т	0,56	0,12	0,68	0,23	0,16	0,39
ХПК, тыс. т	7,55	2,53	10,08	3,05	1,35	4,40
УВ, тыс. т	0,0996	0,0072	0,1068	0,0339	0,0121	0,0459
Железо общее, тыс. т	0,1328	0,0193	0,1521	0,0123	0,0281	0,0405
Fe <sup>3+</sup> , тыс. т	0,0996	0,0072	0,1068	0,0062	0,0161	0,0222
Fe <sup>2+</sup> , тыс. т	0,0332	0,0121	0,0453	0,0062	0,0121	0,0182
Цинк, т	5,81	1,37	7,18	1,45	0,84	2,29
Медь, т	4,57	1,23	5,79	1,51	0,74	2,25

Сравнение данных, приведенных в табл. 9.7 и 9.8, с данными, приведенными в таблице 9.4 и 9.5, показывает, что пространственно-временные изменения химического стока кавказских рек в основном обусловлены изменениями объема водного стока. Только при одинаковых

ГЛАВА 9. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ  
ЗАГРЯЗНЕНИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ  
КАСПИЙСКОГО МОРЯ

или близких к ним гидрологических условиях в динамике химического стока становится заметна роль различий в химическом составе воды.

Наибольший интерес представляют цифры, характеризующие поступление загрязняющих веществ в Каспийское море с речным стоком. Так осенью 2012 года со стоком Волги в Каспийское море ежемесячно поступало от 0,5 до 0,9 тыс. тонн УВ, со стоком Терека – от 0,03 до 0,10 тыс. тонн, а со стоком Сулака – от 0,007 до 0,012 тыс. тонн УВ.

**Таблица 9.8**

**Химический сток с р. Волги в Каспийское море осенью 2012 г. (Обзор  
состояния и загрязнения..., 2014)**

Показатели стока	Сентябрь	Октябрь	Ноябрь	Всего
Сток воды, куб. км	12,57	12,83	14,72	40,12
Взвешенные вещества, тыс. т	57,8	146,3	60,4	264,4
УВ, тыс. т	0,50	0,90	0,59	1,99
Железо общее, тыс. т	2,77	3,08	4,12	9,97
Марганец, т	91,76	80,83	72,13	244,72
Цинк, т	140,78	121,89	247,30	509,97
Никель, т	202,38	347,69	125,12	675,19
Медь, т	84,22	48,75	101,57	234,54
Свинец, т	6,41	20,91	44,60	71,93
Молибден, т	2,51	1,67	1,62	5,80
Кобальт, т	1,63	1,41	1,47	4,52
Кадмий, т	0,38	0,51	0,74	1,63
Ртуть, т	0,15	0,01	0,06	0,22
Олово, т	20,49	17,45	40,92	78,86
Хром, т	11,56	6,03	7,51	25,10

Для сравнительной характеристики вклада различных рек в химический сток с территории РФ в Каспийское море, использовались данные за октябрь, когда наблюдения проводились одновременно на всех реках.

Как это видно из табл. 9.9, река Волга в силу того, что ее водный сток более чем на порядок превышает водный сток кавказских рек, вносит основной вклад (до 90% и выше) в химический сток с территории РФ.

Вклад кавказских рек ощутим только в стоке взвешенных веществ и минеральных соединений азота, что объясняется зарегулированием волжского стока (в водохранилищах осаждаются взвеси и поглощаются фитопланктоном и водной растительностью биогенные соли).

ГЛАВА 9. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ  
ЗАГРЯЗНЕНИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ  
КАСПИЙСКОГО МОРЯ

---

**Таблица 9.9**  
**Поверхностный химический сток с территории РФ Каспийское море в  
октябре 2012 г. (Обзор состояния и загрязнения..., 2014)**

Показатель	р. Волга		р. Терек		р. Сулак		Всего
	Ед. массы	%	Ед. массы	%	Ед. массы	%	Ед. массы
Взвешенные вещества, тыс. т	146,3	<b>53,7</b>	108,42	<b>39,8</b>	17,69	<b>6,5</b>	272,41
БПК <sub>5</sub> , тыс. т	26,3	<b>98,5</b>	0,23	<b>0,9</b>	0,16	<b>0,6</b>	26,69
ХПК, тыс. т	331,1	<b>98,7</b>	3,05	<b>0,9</b>	1,35	<b>0,4</b>	335,5
УВ, тыс. т	0,9	<b>95,1</b>	0,0339	<b>3,6</b>	0,0121	<b>1,3</b>	0,946
Железо общее, тыс. т	3,08	<b>98,7</b>	0,0123	<b>0,4</b>	0,0281	<b>0,9</b>	3,1204
Цинк, т	121,89	<b>98,2</b>	1,45	<b>1,2</b>	0,84	<b>0,7</b>	124,18
Медь, т	48,75	<b>95,6</b>	1,51	<b>3,0</b>	0,74	<b>1,5</b>	51,00

## ГЛАВА 10. ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В МОРСКОЙ СРЕДЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

### *10.1 Тяжелые металлы в воде северо-западной части Каспийского моря*

Соединения ТМ относятся к группе наиболее опасных токсических веществ, загрязняющих водную среду (Мур, Рамамурти, 1987). ТМ, поступая в водоем в виде водорастворимых соединений, могут быстро выпадать в осадок или адсорбироваться на взвешенных частицах, образуя карбонаты и гидроксиды. Исследования показывают, что несмотря на низкую концентрацию ТМ в водной среде, из-за биологического накопления в пищевых цепях они становятся токсичными в организме, тормозят ряд ферментативных процессов и вызывают патологические явления (Комаровский, Полищук, 1981). Поступление металлов в гидросферу обычно осуществляется либо из атмосферы, либо при непосредственном сбросе. Причем выброс в атмосферу и последующий перенос в гидросферу с атмосферными осадками в большинстве случаев не учитывается, хотя уже в 1980-е годы было установлено, что причиной увеличения, в частности, Рb в несколько раз в поверхностных водах Северной Атлантики стало широкое использование его в качестве антидетонатора в бензине (Муллинс, 1982).

В период 1998–2003 гг. в пробах воды, отобранных в северо-западной части Каспийского моря, концентрация Fe изменялась в пределах: в поверхностном слое – от 3 до 230 мкг/л при средней 49 мкг/л; в придонном слое – от 0,5 до 453 мкг/л при средней 54 мкг/л (табл. 10.1).

Как видно из этих данных, концентрация Fe довольно часто в этот период превышала ПДК, установленные для рыбохозяйственных водоемов, особенно высоким содержанием этого металла отличался придонный слой – так, даже в среднем, его содержание было выше ПДК. Средние концентрации Hg также были выше ПДК – 0,17 и 0,16 мкг/л для поверхностного и придонного горизонтов соответственно. При этом в поверхностном слое концентрации Hg менялись от следов до 2,16 мкг/л (более 20 ПДК!), в придонном – от следов до 3,59 мкг/л (почти 36 ПДК!). Таким образом, этот период отличался высоким общим уровнем загрязнения ртутью и существованием очагов экстремально высокого локального загрязнения по терминологии и в соответствии с критериями (Инструкция по формированию, 2001). Концентрации остальных определяемых металлов были, в среднем, ниже ПДК для рыбохозяйственных водоемов, хотя их максимальные концентрации в отдельные годы и на некоторых станциях могли превышать ПДК.

ГЛАВА 10. ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В МОРСКОЙ СРЕДЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ  
ЧАСТИ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

**Таблица 10.1**

**Концентрации тяжелых металлов в воде западной части Северного Каспия  
в период 1998–2003 г., мкг/л**

Металлы	ПДК (Приказ ФАР, 2010)	Диапазон		Среднее		СКО	
		пов.	дно	пов.	дно	пов.	дно
Fe	50	3,0-230	0,5-453	49,0	54,0	35,0	44,0
Mn	50	след-11,9	след-24,8	2,30	2,99	1,51	2,73
Zn	50	след-18,8	след-26,7	4,24	4,1	2,53	2,59
Cu	5	0,1-11,4	след-14,1	2,25	2,23	1,56	1,58
Ni	10	след-8,8	след-6,6	1,82	1,8	1,23	1,25
Pb	10	след-16,1	след-11,6	2,81	2,77	2,55	2,22
Cd	10	след-4,29	след-5,12	0,51	0,46	0,47	0,47
Hg	0,1	след-2,16	след-3,59	0,17	0,16	0,23	0,25

Примечание. Здесь и далее: «пов.» - поверхностный слой, «дно» - придонный слой, СКО – среднеквадратическое отклонение

Для оценки загрязненности среды металлами часто используется индекс загрязненности (MPI – metal pollution index), который рассчитывается по формуле (Lyulko et al., 2001):

$$MPI = (C_{m_1}/Sm_1 + C_{m_2}/Sm_2 + \dots + C_{m_n}/Sm_n)/n,$$

где  $C_{m_n}$  – концентрация n-го металла,  $Sm_n$  – его ПДК, n – количество металлов.

В соответствии с классификацией загрязненности среды металлами по индексу MPI, приведенной в (Lyulko et al., 2001), выделяются шесть классов вод – от «чистой» до «чрезвычайно грязной» (табл. 10.2).

**Таблица 10.2**

**Классификация загрязненности водной среды тяжелыми металлами  
(Lyulko et al., 2001)**

Величина MPI	Класс	Описание
≤ 0,3	I	очень чистая
0,3 – 1,0	II	чистая
1,0 – 2,0	III	средне-загрязненная
2,0 – 4,0	IV	загрязненная
4,0 – 6,0	V	грязная
> 6,0	VI	чрезвычайно грязная

Индексы MPI, рассчитанные для вод западной части Северного Каспия в период 1998-2003 гг., и соответствующие им классы загрязненности приведены в табл. 10.3.

Таблица 10.3

Оценка загрязненности вод западной части Северного Каспия  
тяжелыми металлами

Период	Горизонт	МРІ		Класс (Lyulko et al., 2001)
		Диапазон	Среднее	
1998 г.	пов.	0,2-2,63	0,75	I-IV (II)*
	дно	0,26-4,72	0,82	I-V (II)
1999 г.	пов.	0,13-2,21	0,68	I-IV (II)
	дно	0,13-1,77	0,68	I-III (II)
2000 г.	пов.	0,13-1,86	0,77	I-III (II)
	дно	0,13-1,96	0,77	I-III (II)
2001 г.	пов.	0,13-2,87	0,38	I-IV (II)
	дно	0,11-0,9	0,37	I-II (II)
2002 г.	пов.	0,06-0,46	0,18	I-II (I)
	дно	0,06-0,74	0,2	I-II (I)
2003 г.	пов.	0,1-0,35	0,2	I-II (I)
	дно	0,14-0,41	0,22	I-II (I)
1998- 2003 гг.	пов.	0,06-2,9	0,47	I-IV (II)
	дно	0,06-4,73	0,47	I-V (II)

Примечание. \* В скобках приводится среднее значение

В целом, по содержанию ТМ (за исключением Hg) воды Северного Каспия в 1998–2003 гг. соответствовали уровню слабозагрязненных акваторий. Для сравнения: в прибрежной зоне Черного моря вблизи Новороссийска, концентрации Fe (34–69 мкг/л), Cu (0,11–6,8 мкг/л), Pb (0,29–2,76 мкг/л), Cd (0,1–0,195 мкг/л), Hg (0,03–0,052 мкг/л) были в несколько раз ниже, чем в Северном Каспии в период 1998–2003 гг., а Zn – наоборот, выше (1,38–34,05 мкг/л) (Техногенное загрязнение, 1996).

Несмотря на это, здесь необходимо отметить общее снижение содержания большинства ТМ в воде приглубой зоны Северного Каспия по сравнению с периодом 80–90-х гг. XX века, когда концентрации таких токсичных металлов, как Cu, Zn, Ni, Pb, Cd, в водах Каспийского моря устойчиво превышали ПДК (Сытник и др., 1989). В те годы воды Северного Каспия согласно комплексной оценке качества вод по гидрохимическим показателям, включающим наиболее приоритетные металлы Cu и Zn, оценивались как умеренно загрязненные, а в районе Уральской бороздины – как загрязненные, и качество вод имело тенденцию к устойчивому ухудшению (Кукса, 1994). Некоторые исследователи (Кириянов, Афанасьева, 1992) связывали это ухудшение с наступлением многоводного периода в бассейне Волги и трансгрессии уровня моря (1978–1996 гг.), приведшим к сдвигу районов максимального загрязнения Северного Каспия из мелководной зоны в более мористые районы.

Заметим, что воды Северного Каспия отличались в тот период значительно более высоким содержанием Cd и Hg по сравнению с другими морскими акваториями. Ртуть относится к загрязнителям 1-го класса опасности и является высокотоксичным для живых организмов элементом. В основном, ее присутствие в водных объектах обусловлено антропогенным загрязнением (Муллинс, 1982; Мур, Рамамурти, 1987). Значительные количества ее поступают в водные объекты со сточными водами электролизных производств, предприятий, производящих красители, пестициды, фармацевтические препараты, некоторые взрывчатые вещества. Тепловые электростанции, работающие на угле, выбрасывают в атмосферу множество соединений ртути, которые могут переноситься на значительные расстояния, а затем с атмосферными выпадениями попадают в водные объекты (Комаровский, Полишук, 1981). Концентрация ртути в водах Мирового океана в конце 1970-х гг. оценивалась в 0,005 мкг/л, а в 2000 году – 0,01 мкг/л (Денисов, 2002).

В 1998–2003 гг. повышенные концентрации металлов, за исключением Zn, отмечались в северной и западной части исследуемой акватории, прилегающим к распресненным волжским стоком мелководьям и так называемой «волжской струе» – продолжению Волго-Каспийского канала в глубоководной зоне Северного Каспия (рис. 10.1–10.5). Такое распределение указывает на устойчивое поступление значительной части металлов с волжским стоком, чему способствуют и преобладающие ветровые и стоковые течения, характерные для северной части моря.

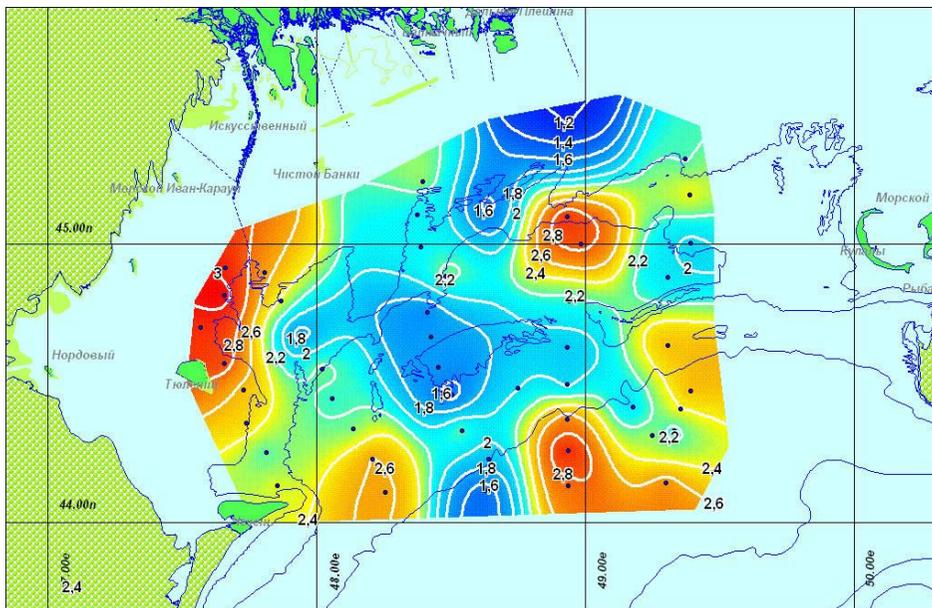
В целом, пространственное распределение большинства металлов в поверхностном и придонном слоях примерно одинаково.

Восточная и особенно юго-восточная части большого полигона также отличаются повышенными концентрациями металлов, происхождение которых довольно сложно объяснить. Вполне вероятно, здесь наблюдается влияние вод, поступающих из Среднего Каспия. Предположительно, адвекция вод из Среднего Каспия компенсационными противотечениями является одной из причин повышенных концентраций ЗВ, часто наблюдающихся в придонном слое в районе Уральской бороздины (Кукса 1994; Мехтиев, Гюль, 2006; Монахов и др., 2009).

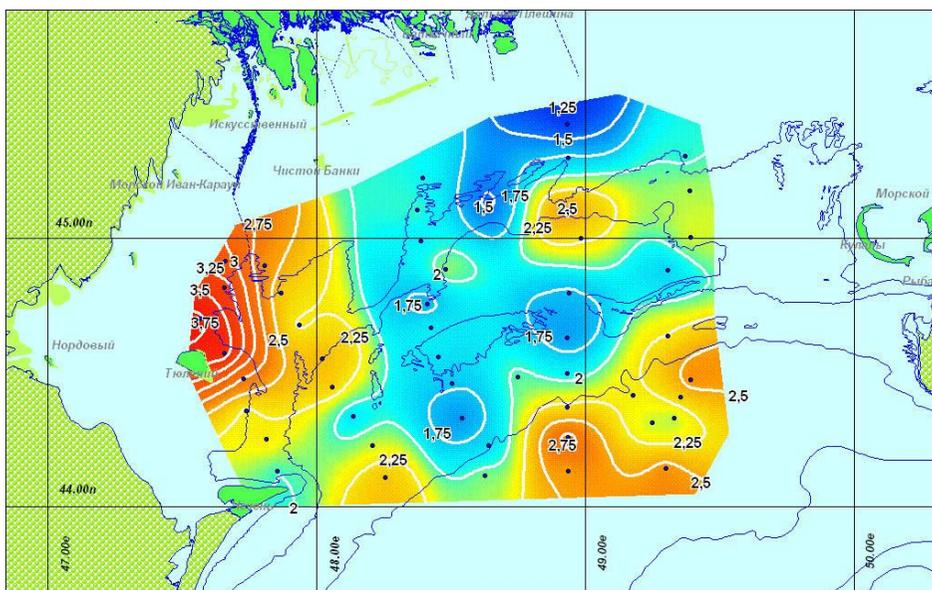
Для центральной части акватории были характерны более низкие концентрации большинства металлов. Исключение из этой закономерности составляет Hg – ее пространственное распределение отличалось повышенными величинами концентраций в центральной и южной частях исследуемой акватории (рис. 10.4). Картина распределения Zn в водах западной части Северного Каспия также несколько отличается от других металлов. Его повышенные концентрации были характерны, в основном, для восточного и южного секторов исследуемой акватории. Это позволяет предположить, что большая часть этого металла поступает сюда

## ГЛАВА 10. ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В МОРСКОЙ СРЕДЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

не с волжским стоком, как другие металлы, а из других источников. Особенно это заметно для придонного слоя.

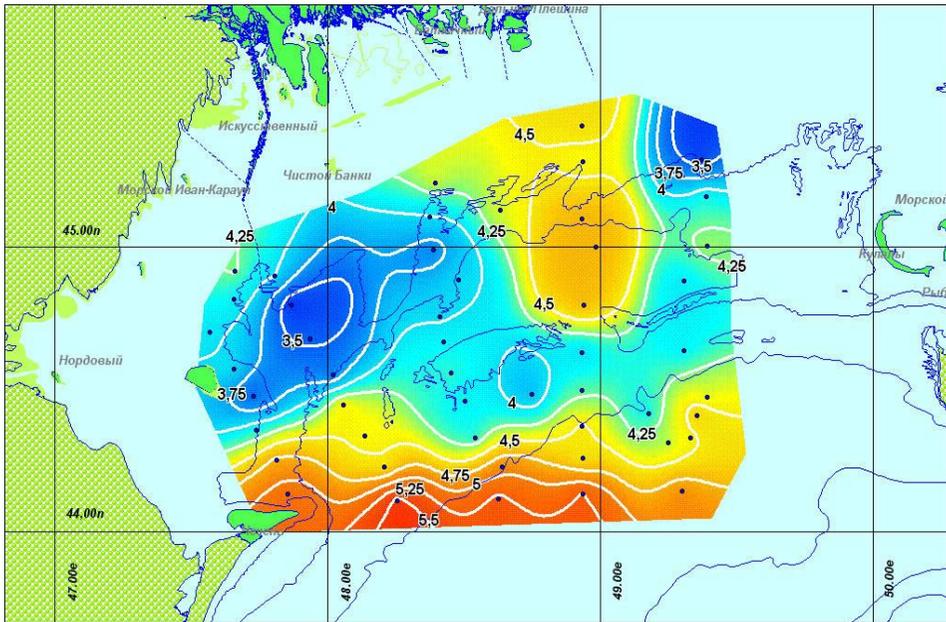


а)

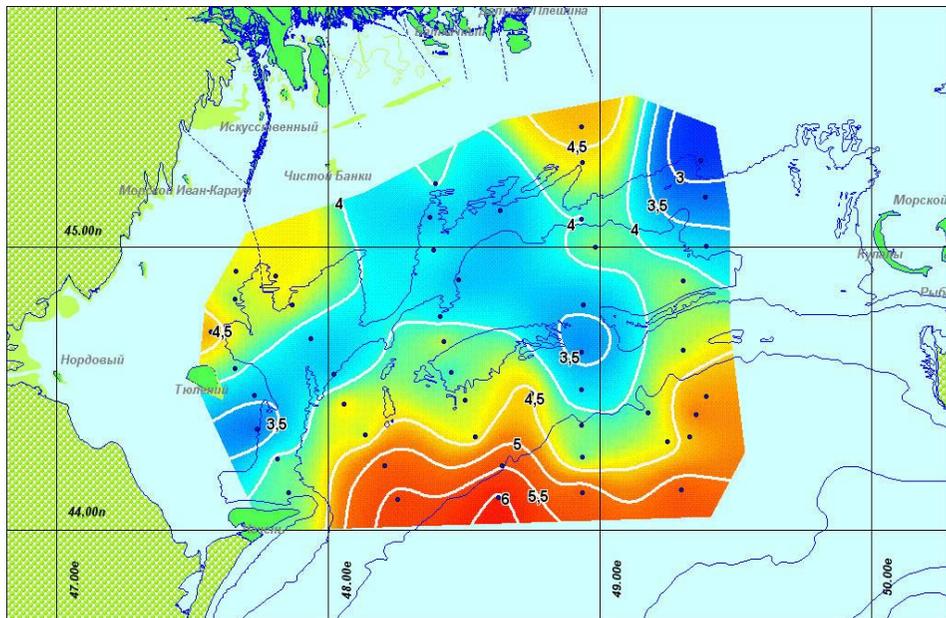


б)

Рис. 10.1 Пространственное распределение содержания меди в воде (мкг/л), осредненного за период 1998-2003 г. (а – поверхностный слой, б – придонный)

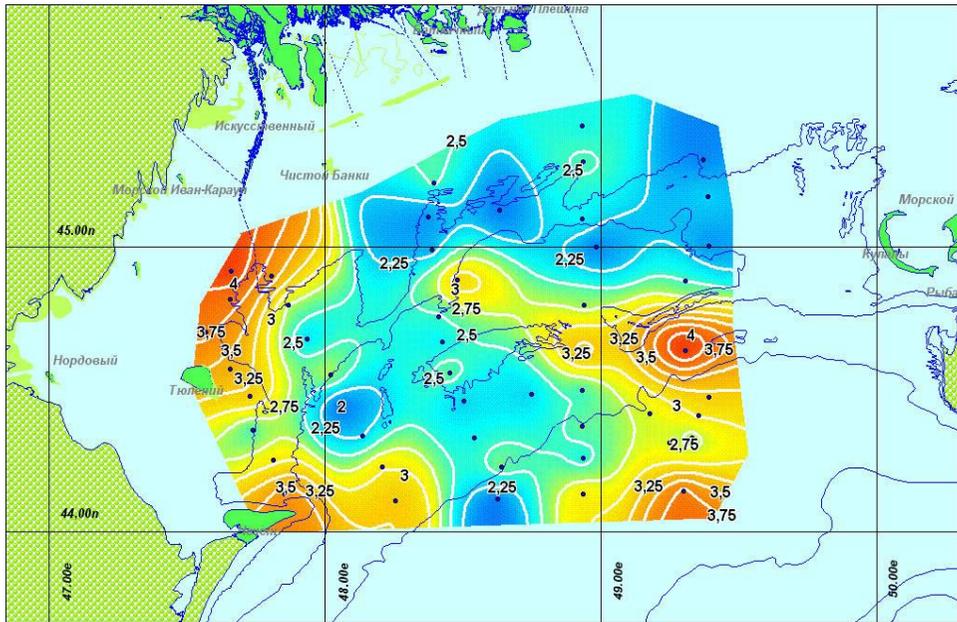


а)

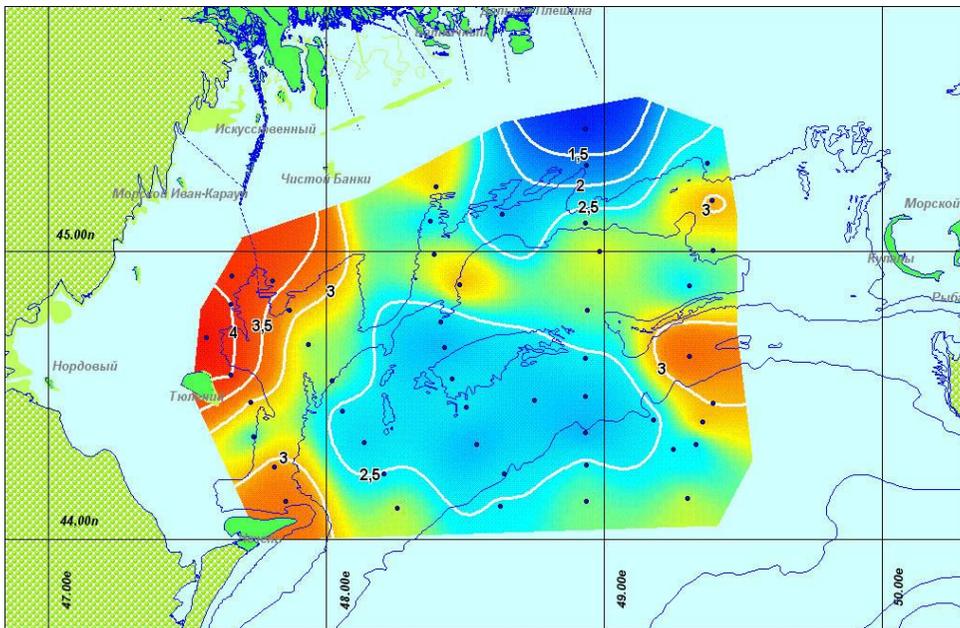


б)

Рис. 10.2 Пространственное распределение содержания цинка в воде (мкг/л), осредненного за период 1998-2003 г. (а – поверхностный слой, б – придонный)

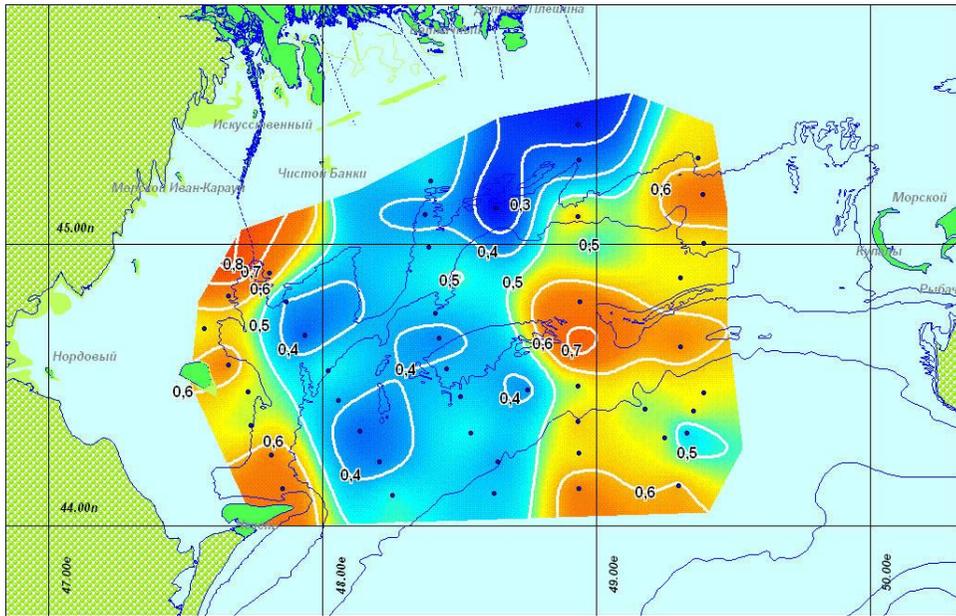


а)

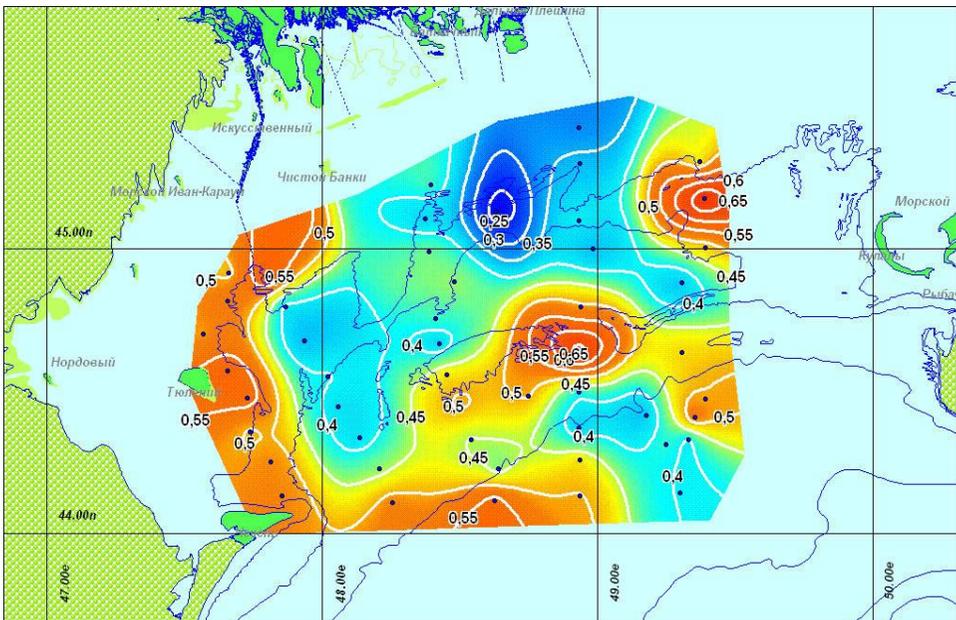


б)

Рис. 10.3 Пространственное распределение содержания свинца в воде (мкг/л), осредненного за период 1998-2003 г. (а – поверхностный слой, б – придонный)

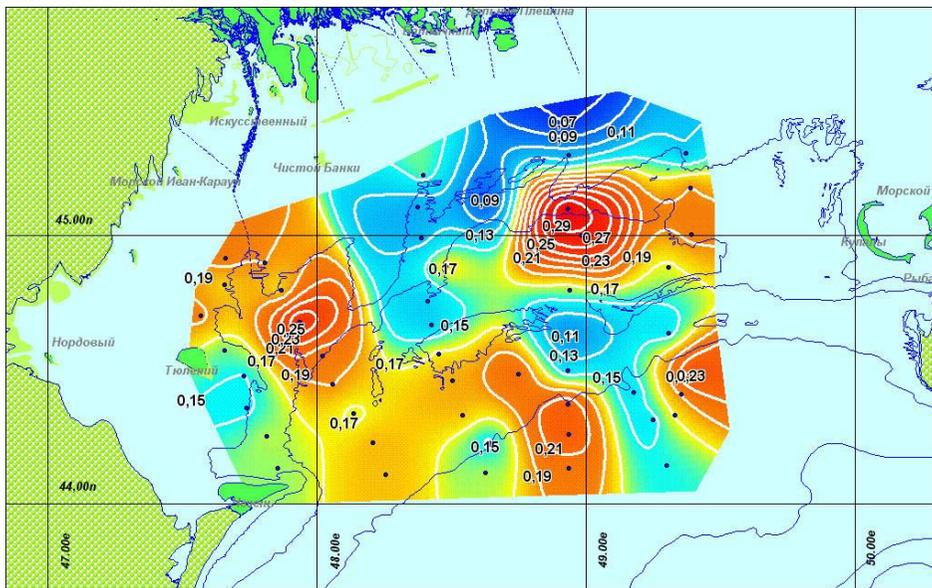


а)

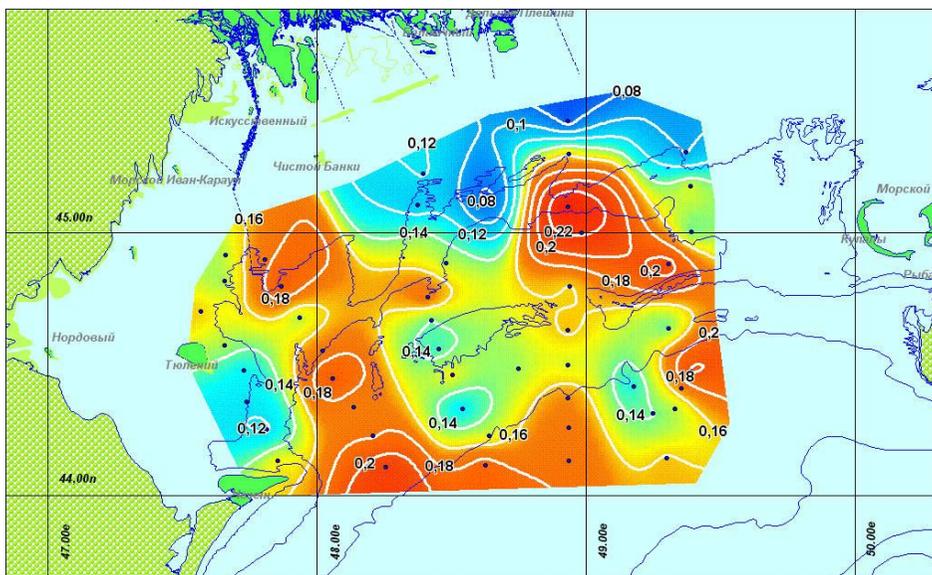


б)

Рис. 10.4 Пространственное распределение содержания кадмия в воде (мкг/л), осредненного за период 1998-2003 г. (а – поверхностный слой, б – придонный)



а)



б)

**Рис. 10.5** Пространственное распределение содержания ртути в воде (мкг/л), осредненного за период 1998-2003 г. (а – поверхностный слой, б – придонный)

Следует отметить, что в отдельные годы в водах западной части Северного Каспия отмечались довольно высокие концентрации Fe, Cu, Pb, Cd и Hg. Межгодовая динамика статистических параметров распределения концентраций металлов в период 1998–2003 гг. представлена в таблице 10.4.

Таблица 10.4

## Концентрации тяжелых металлов в воде Северного Каспия, 1998–2003 гг.

Параметр	Fe		Mn		Zn		Cu		Ni		Pb		Cd		Hg	
	пов.	дно	пов.	дно	пов.	дно	пов.	дно	пов.	дно	пов.	дно	пов.	дно	пов.	дно
<b>1998</b>																
Среднее	37,3	74,6	2,3	2,7	3,2	4,1	2,9	3,0	2,1	2,7	2,84	2,7	0,36	0,44	0,40	0,377
Диапазон	3,2- 202	5,6- 453	след- 11,9	след- 24,8	0,6- 9,0	след- 8,3	0,1- 11,4	0,3- 14,1	0,2- 6,3	0,2- 6,3	0,5- 5,6	0,3- 6,3	0,02- 1,4	след- 1,7	0,04- 1,81	0,05- 3,59
<b>1999</b>																
Среднее	65,4	66,8	2,5	2,5	3,2	3,3	2,5	2,8	2,1	2,1	2,55	2,9	0,61	0,64	0,30	0,287
Диапазон	6,4- 230	0,5- 230	0,3- 6,8	0,1- 6,9	0,6- 8,3	0,7- 8,0	0,2- 7,0	0,1- 6,9	0,2- 5,9	0,1- 5,9	0,5- 6,9	1,0- 7,0	0,1- 1,4	0,1- 1,4	0,01- 1,14	0,01- 1,16
<b>2000</b>																
Среднее	70,5	70	2,8	2,9	4,8	4,8	2,7	2,7	2,4	2,4	4,45	4,3	0,74	0,73	0,33	0,33
Диапазон	6,4- 195	8-210	0,2- 6,0	0,3- 8,0	0,7- 9,7	0,5- 11,4	0,3- 5,9	0,3- 7,3	0,2- 5,1	0,2- 6,3	0,56- 11,4	0,6- 11,6	0,1- 1,71	0,1- 2,14	0,01- 0,96	0,01- 1,01
<b>2001</b>																
Среднее	45,8	54	2,2	4,5	3,5	3,4	2,1	1,8	1,8	1,7	4,23	3,6	0,65	0,54	0,09	0,078
Диапазон	10,4- 125	4,7- 150	след- 8,8	след- 21,6	0,7- 8,2	след- 10,1	0,3- 6,1	след- 7,5	след- 8,8	след- 6,6	след- 16,1	след- 9,9	след- 4,3	след- 5,1	след- 2,16	след- 0,32
<b>2002</b>																
Среднее	31,2	35,6	2,1	2,4	4,6	3,8	1,6	1,6	1,1	1,1	0,79	1,2	0,19	0,12	0,02	0,02
Диапазон	3,6- 135	3,5- 142	след- 6,0	след- 7,5	след- 18,8	след- 26,7	0,3- 6,8	0,3- 7,1	след- 3,0	след- 3,0	след- 3,84	след- 9,6	след- 1,34	след- 0,76	след- 0,03	след- 0,12
<b>2003</b>																
Среднее	31,8	37,6	1,6	1,8	6,5	5,6	2,3	2,2	1,5	1,5	1,03	1,4	0,30	0,200	0,01	0,012
Диапазон	11,6- 88	13,2- 102	0,3- 5,1	след- 5,5	2,0- 15,9	0,6- 16,2	0,4- 5,7	0,6- 8,9	0,2- 3,2	0,3- 3,7	след- 2,33	след- 4,0	след- 1,1	след- 0,55	след- 0,06	след- 0,04

В абсолютных величинах наибольшие за период 1998–2003 гг. средние концентрации Fe отмечались в 2000 г. в поверхностном слое (70,5 мкг/л), и в 1998 г. в придонном (74 мкг/л). После 2000 г. среднее содержание этого металла для обоих горизонтов снижается примерно в 1,5 раза и к 2001 г. уже становится ниже ПДК.

Средние концентрации Mn в поверхностном слое довольно стабильно держались в этот период на уровне 2–2,5 мкг/л, в придонном слое наблюдался всплеск до 4,5 мкг/л в 2001 г. Максимальная концентрация Mn в этом году также была высокой – 21,6 мкг/л, однако максимум за весь период 1998–2003 гг. был отмечен в 1998 г. и составил 24,5 мкг/л.

Средние концентрации Zn в воде плавно росли, достигнув к 2003 г. наибольших величин – 6,5 мкг/л в поверхностном и 5,6 мкг/л в придонном горизонтах. На протяжении всего периода наблюдений его максимальные концентрации превышали ПДК. Наибольшие абсолютные значения концентраций Zn были отмечены в 2002 г., тогда они достигали 18,8 в поверхностном и 26,7 мкг/л в придонном слоях.

Cu, Ni и Cd демонстрировали сходную тенденцию к плавному снижению их содержания в воде. Самые высокие за период 1998–2003 гг. концентрации Ni и Cd отмечались в 2001 г. (8,8 и 4,1 мкг/л в поверхностном слое, 6,6 и 5,1 мкг/л – в придонном соответственно), а Cu – в 1998 г. (11,4 и 14,1 мкг/л в поверхностном и придонном слоях соответственно).

Повышенные средние концентрации Pb отмечались в 2000 и 2001 гг. (около 4–4,5 мкг/л), к 2003 г. они снизились до 1–1,5 мкг/л. Самое высокое за период 1998–2003 гг. содержание Pb отмечалось в 2001 г. – 16 мкг/л в поверхностном слое.

В среднем за период 1998–2003 гг. содержание металлов в поверхностном и придонном слоях было примерно на одном уровне, варьируя в пределах 30% (табл. 10.5).

**Таблица 10.5**

**Соотношение концентраций металлов в поверхностном слое  
к их концентрациям в придонном, 1998–2003 гг.**

Годы	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Pb	Cd	Hg
1998	1,49	1,70	1,05	1,29	1,24	1,68	2,16	1,58
1999	1,47	1,72	1,38	1,35	1,46	1,07	1,33	1,65
2000	1,08	1,07	1,10	1,12	1,13	1,08	1,04	1,12
2001	1,15	0,69	1,21	1,44	1,05	0,83	0,57	1,31
2002	1,00	0,99	1,26	1,12	1,01	0,94	1,37	0,83
2003	0,97	1,04	1,72	1,33	1,17	0,69	1,57	0,65
Среднее	1,19	1,20	1,29	1,28	1,18	1,05	1,34	1,19

Наибольшая за весь период 1998–2003 гг. разница в концентрациях между поверхностным и придонным слоями отмечалась в 1998 и 1999 гг. для Mn, Hg и Fe ( $\geq 1,5$ ). В 1998 г. также в поверхностном слое отмечались более высокие концентрации Pb (1,68 раз выше, чем в придонном слое) и Cd (более чем в 2 раза выше). В 2001 г., напротив, в поверхностном слое отмечались более низкие концентрации Mn, Pb и Cd, чем в придонном. Начиная с 2001 г. концентрации Pb, а с 2002 г. – и Hg, в придонном слое были устойчиво выше, чем в поверхностном, что позволяет предположить в качестве их источника либо поступление из донных отложений, либо адвекцию с придонными течениями из других частей Каспийского моря.

Значимые положительные корреляции обнаружены между концентрациями Fe и содержанием Mn, Ni, Pb, Cd и Hg в поверхностном слое воды (табл. 10.6). Поскольку для расчета коэффициентов линейной корреляции использовались выборки концентраций металлов длиной 663 измерения каждая, коэффициенты корреляции считаются значимыми, если превышают 0,35 (Дмитриев, 2009). Как следует из табл. 10.6 коэффициент корреляции Cu с Mn составил 0,38, а Cu с Ni и Ni с Pb – 0,48. Наиболее высокий коэффициент корреляции отмечается для Cd и Pb ( $r = 0,59$ ). Наличие положительных корреляционных связей позволяет предположить, что эти металлы могут иметь сходное происхождение.

**Таблица 10.6**

**Матрица коэффициентов линейной корреляции между концентрациями металлов в поверхностном слое воды, 1998–2003 гг. (N = 663,  $\alpha = 0,05$ )**

	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Pb	Cd	Hg
Fe	1	0,40	0,13	0,33	0,42	0,37	0,38	0,42
Mn		1	0,12	0,38	0,33	0,31	0,24	0,25
Zn			1	0,16	0,21	0,16	0,21	-0,07
Cu				1	0,48	0,39	0,38	0,29
Ni					1	0,48	0,43	0,38
Pb						1	0,59	0,19
Cd							1	0,21
Hg								1

Примерно такие же корреляционные связи обнаруживаются между этими металлами и в придонном слое, следует только отметить, что они, как правило, более слабые: только между Fe и Mn отмечается относительно высокий коэффициент корреляции, в остальных случаях они довольно низкие. Здесь следует особо отметить, что из всех металлов только Zn практически не имеет корреляций с другими металлами. Выше уже отмечалось, что его пространственное распределение по исследуемой акватории также отличалось особым своеобразием, что позволило предположить разницу в источниках поступления и/или в процессах, в

## ГЛАВА 10. ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В МОРСКОЙ СРЕДЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

которые этот металл вовлекается при миграции его в водной среде исследуемого района моря.

В период 2012-2014 гг. в пробах воды, отобранных в северо-западной части Каспийского моря, концентрация железа изменялась в пределах: в поверхностном слое – от 40 до 270 мкг/л (5,4 ПДК) при средней 132 мкг/л (2,64 ПДК); в придонном слое – от 10 до 270 мкг/л при средней 132 мкг/л (табл. 10.7).

**Таблица 10.7**  
**Концентрации тяжелых металлов в воде северо-западной части Каспийского моря в 2012-2014 г., мкг/л**

Металлы	ПДК (Приказ ФАР, 2010)	Диапазон		Среднее		СКО	
		пов.	дно	пов.	дно	пов.	дно
Fe	50	40-270	10-270	132	132	40	41
Mn	50	след-11,9	след-22,8	3,43	3,76	2,14	2,69
Zn	50	0,5-72	1,1-75	21,5	22,8	12,9	13,1
Cu	5	0,3-18,2	0,3-31,2	7,1	6,9	3,61	3,94
Ni	10	2,6-95	3,4-93	29,7	31,1	19,2	19,5
Pb	10	0,25-26,9	0,5-28,8	5,7	6,5	4,25	4,54
Cd	10	0,003-1,83	0,003-1,87	0,21	0,22	0,24	0,25
Hg	0,1	след-0,09	след-0,09	0,02	0,019	0,014	0,013

Как видно из этих данных, концентрация железа довольно часто в этот период превышала ПДК, установленные для рыбохозяйственных водоемов (Приказ ФАР, 2010). Повышенное содержание этого металла отмечалось в 2012 г. и 2013 гг. (табл. 10.8). Значительные превышения рыбохозяйственных нормативов были характерны в этот период для меди (до 3,64 ПДК на поверхности и 6,24 ПДК у дна). Даже средние величины ее концентраций были выше ПДК, составляя 1,43 и 1,38 ПДК соответственно (табл. 10.7). Концентрации никеля достигали 9,5 ПДК в поверхностном слое и 9,3 ПДК в придонном, при этом его средние величины также превышали ПДК (в 2,97 р. и 3,1 р. соответственно). Наибольшим содержанием этих двух металлов отличался 2012 год (табл. 10.8). В исследуемый период небольшие превышения ПДК были отмечены для цинка (до 1,44 ПДК в поверхностном слое и 1,9 ПДК в придонном при средних величинах 0,43 и 0,46 ПДК) и свинца (до 2,7 на поверхности и 1,73 ПДК у дна, средние составили 5,7 и 6,5 мкг/л соответственно, что ниже ПДК). Максимум концентраций цинка наблюдался в 2012 г., а свинца – в 2013 г. (табл. 10.8). Концентрации марганца, кадмия и ртути в 2012-2014 гг. не превышали рыбохозяйственных нормативов. Содержание марганца менялось от следов до 13,1 мкг/л в поверхностном слое, кадмия – от следов до 1,83 мкг/л, ртути – от следов до 0,09 мкг/л. В придонном слое содержание марганца варьировало от следов до

**ГЛАВА 10. ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В МОРСКОЙ СРЕДЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ  
КАСПИЙСКОГО МОРЯ**

22,8 мкг/л, кадмия – от следов до 1,87 мкг/л, ртути – от следов до 0,09 мкг/л. Средние величины концентраций марганца составили 3,4 и 3,8 мкг/л соответственно для поверхностного и придонного горизонтов, кадмия – 0,21 и 0,22 мкг/л, ртути – 0,2 мкг/л.

**Таблица 10.8**  
**Концентрации тяжелых металлов в воде акватории РСНП в 2012-2014 гг.**

Металл, мкг/л		2012 г.		2013 г.		2014 г.	
		среднее	диапазон	среднее	диапазон	среднее	диапазон
Fe	пов.	140	80-260	130	50-270	90	40-160
	дно	140	9-260	130	30-270	100	40-170
Mn	пов.	3,9	0,42-11,9	2,9	след-8,7	4,7	1,4-9,9
	дно	4,2	0,8-16,7	3,3	0-22,8	4,4	1,6-9,5
Zn	пов.	26,2	1,64-72	18,4	0,5-50	17,0	2,4-46
	дно	29,2	4,47-75	18,6	1,1-76	18,8	3,3-38
Cu	пов.	7,9	1,8-15,3	6,9	0,3-18,2	3,8	0,3-15,3
	дно	7,6	1,7-15,3	6,6	0,3-31	3,9	0,5-18,3
Ni	пов.	37,7	2,7-94	24,7	3-95	18,5	3,9-28
	дно	38,7	6-93	26,8	3,4-90	19,7	3,7-29
Pb	пов.	4,3	0,33-10,3	6,6	0,25-27	7,8	1,4-15,6
	дно	5,0	0,49-9,8	7,3	0,9-29	9,0	1,3-17,3
Cd	пов.	0,13	0,003-0,44	0,23	0,009-1,48	0,6	0,026-1,83
	дно	0,16	0,003-0,38	0,19	0,009-1,41	0,85	0,113-1,87
Hg	пов.	0,01	0,004-0,024	0,02	0-0,09	0,04	0,01-0,09
	дно	0,01	0,005-0,03	0,02	0-0,09	0,04	0,02-0,08

Рассчитанные в соответствии с классификацией загрязнённости среды металлами, приведенной в работе (Lyulko et al., 2001), величины индекса МРІ для периода 2012-2014 гг. приведены в табл. 10.9.

**Таблица 10.9**  
**Оценка загрязненности вод северо-западной части Каспийского моря  
тяжелыми металлами**

Период	Горизонт	МРІ		Класс (Lyulko et al., 2001)
		Диапазон	Среднее	
2012 г.	пов	0,26-1,64	0,82	I-III (II)*
	дно	0,32-1,54	0,84	I-III (II)
2013 г.	пов	0,15-1,76	0,65	I-III (II)
	дно	0,2-1,63	0,67	I-III (II)
2014 г.	пов	0,25-0,96	0,53	I-II (II)
	дно	0-0,99	0,50	I-II (II)
2012-2014 гг.	пов	0,15-1,76	0,71	I-III (II)
	дно	0,2-1,63	0,73	I-III (II)

\*Примечание. В скобках приводится среднее значение

В целом, содержание ТМ в водах северо-западной части Каспийского моря в 2012-2014 гг. соответствует уровню слабо- и средне-загрязненных акваторий по величине МРІ (табл. 10.9) и по сравнению с другими водными объектами (табл. 10.10).

Увеличение концентраций цинка и никеля в 2012-2014 гг. по сравнению с величинами 1998-2003 гг., скорее всего, является результатом того, что в анализ были включены данные по содержанию этих металлов в водах Дагестанского побережья, отличающегося повышенным фоном металлов от других акваторий Каспийского моря.

Для вод Северного Каспия, как видно из таблицы 10.10, характерны повышенные, по сравнению с другими акваториями, концентрации железа, меди, никеля, кадмия и ртути. Содержание двух последних металлов сравнимо по величине только с таковыми в водах бухты Гёкова (Balkis et al., 2010), подверженной значительному воздействию речного стока и расположенных на ее берегах теплоэлектростанции и многочисленных туристических отелей.

В пространственном распределении меди, цинка и никеля можно выделить в этот период две зоны повышенных концентраций (рис. 10.6-10.8). Это – устьевое взморье р. Волги и прибрежная зона в районе устьев рек Терека и Сулака. Скорее всего, эти металлы поступают в море с поверхностным стоком с прилегающих территорий, в том числе с речным.

Как известно (Афанасьева и др., 1993; Бреховских и др., 2006б; Островская и др., 2008; Устьевая область..., 1998), среди источников поступления ТМ на акваторию Северного Каспия огромную роль играет речной сток. Например, только с волжским стоком в море ежегодно выносятся в среднем 41 тыс. т железа, 1,95 тыс. т меди, 7,8 тыс. т цинка, 1,56 тыс. т никеля и т.д. (Брызгалов и др., 2015).

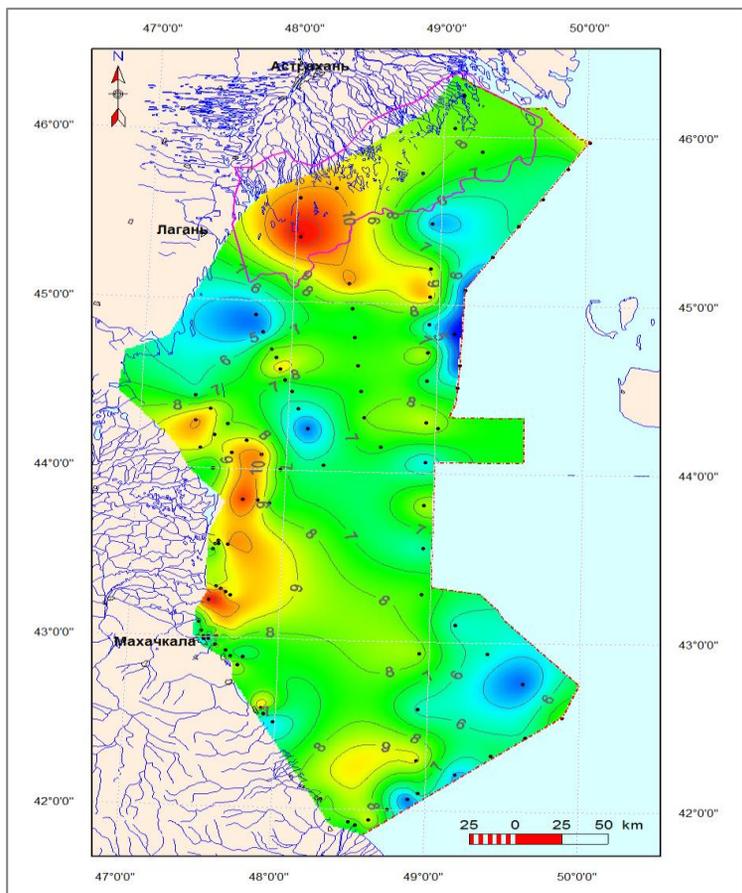
Для свинца, кадмия и ртути, однако, этот источник, по-видимому, не был столь значительным, поскольку их наибольшие концентрации были характерны для более глубоководных районов исследуемой акватории.

Известно, что помимо речного стока в общее загрязнение морской акватории металлами могут вносить существенный вклад и другие источники. Например, по некоторым оценкам, ежегодно из атмосферы на поверхность суши и океана выпадает соответственно (в тыс. т/год): Pb – 14 и 21; Cd – 1,8 и 5; Hg – 24,6 и 130 (Веницианов, Кочарян, 1994). При этом концентрации металлов в дождевой воде, например, могут быть сравнимы с таковыми в поверхностных водах морей (Koulousaris et al., 2009). К сожалению, пока оценки вклада поступления ЗВ с атмосферными выпадениями в загрязнение поверхностных и морских вод пока очень редки.

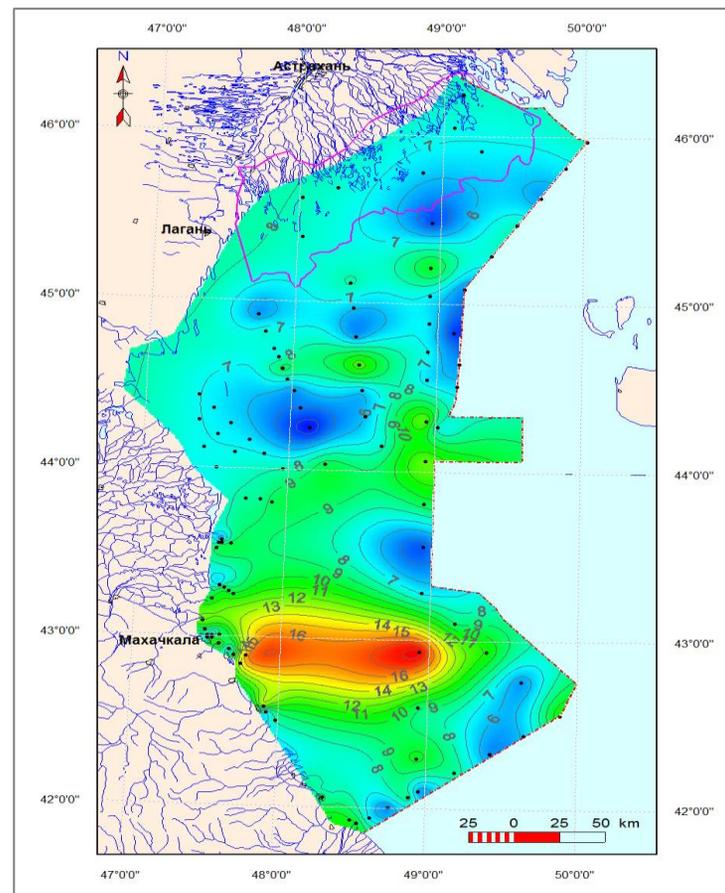
Таблица 10.10

## Сравнение загрязненности тяжелыми металлами вод различных акваторий

Место исследования	Металл, мкг/л							
	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Pb	Cd	Hg
Северный Каспий, 2012-2014 гг. (данное исследование)	10-270	след-23	0,5-95	0,29-31	2,7-95	0,25-29	0,003-1,87	0,004-0,09
Северный Каспий, 1998-2003 гг. (данное исследование)	0,5-453	след-24,8	след-26,7	след-14,1	след-8,8	след-16,1	след-5,12	след-3,59
Северный Каспий, 1996-1997 гг. (Бреховских и др., 2006б)	2-162	0,5-27,4	след-81	след-47,5	0,1-30,4	след-28,9	-	-
Черное море, 1996 (Техногенное загрязнение, 1996)	34-69	-	-	0,11-6,8	-	0,29-2,76	0,1-0,195	0,03-0,052
Красное море, пролив Агаба, 1999 (Shriadah et al., 2004)	0,56-4,44	0,06-0,21	0,13-1,17	0,07-0,29	0,05-0,52	0,02-0,68	0,02-0,78	-
Красное море, Египет, 2008 г. (Ali et al., 2011)	9,1-28,35	-	7,18-15,21	2,08-5,23	2,33-5,8	0,37-0,8	0,13-0,43	-
Бухта Чжинджоу, Китай, 2009 (Wang et al., 2012)	-	-	1,58-25,73	1,26-6,49	-	0,21-1,39	0,56-2,04	0,006-0,058
Бухта Гёкова, Турция, 2005-2006 (Balkis et al., 2010)	0,19-60	3,5-81	-	<0,01-4,3	-	<0,01-2,26	0,19-3,26	<0,01-2,99
Бухта Каосюнь, Тайвань, 2010 г. (Lin et al., 2014)	-	-	4,6-176	0,4-23,4	-	след-1,1	след	след
Малаккский пролив, Малайзия (Looi et al., 2013)	82,87-981,24	след-141,59	след-567,85	5,21-530,72	1,61-125,06	след-28,6	след-5,66	-
р. Брахман, Индия, 2007 г. (Reza et al., 2010)	<5,0-95	<1,5-102	<0,4-80,1	<1,0-4,7	<9,0-52	<10-27	<0,4-4,0	<0,05
Устье р. Цуруми, Япония, 2008 (Mohiuddin et al., 2010)	171-362	след-264	-	407-654	68-223	след-339	-	-

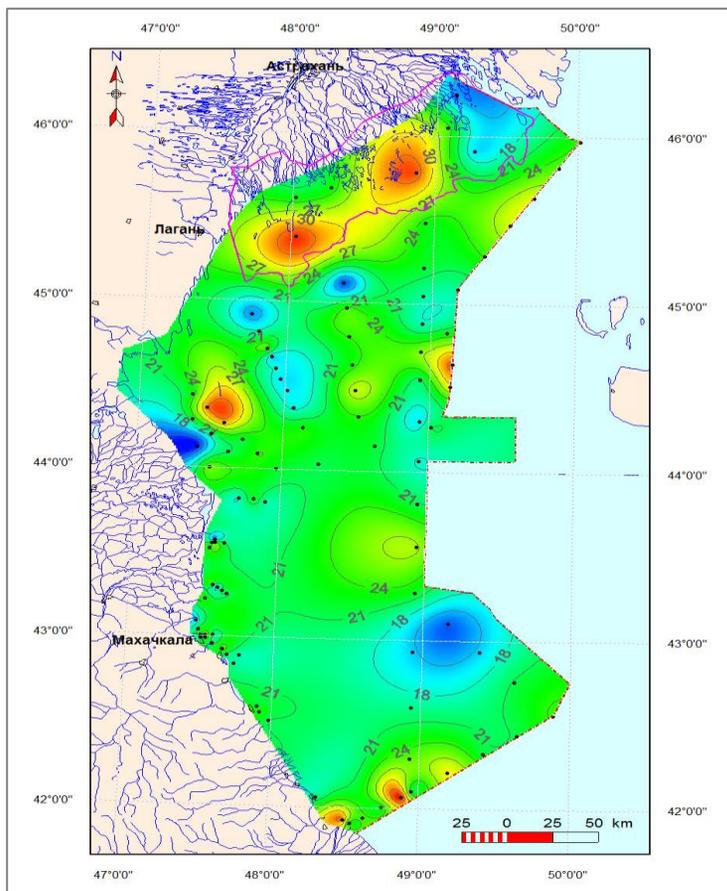


а)

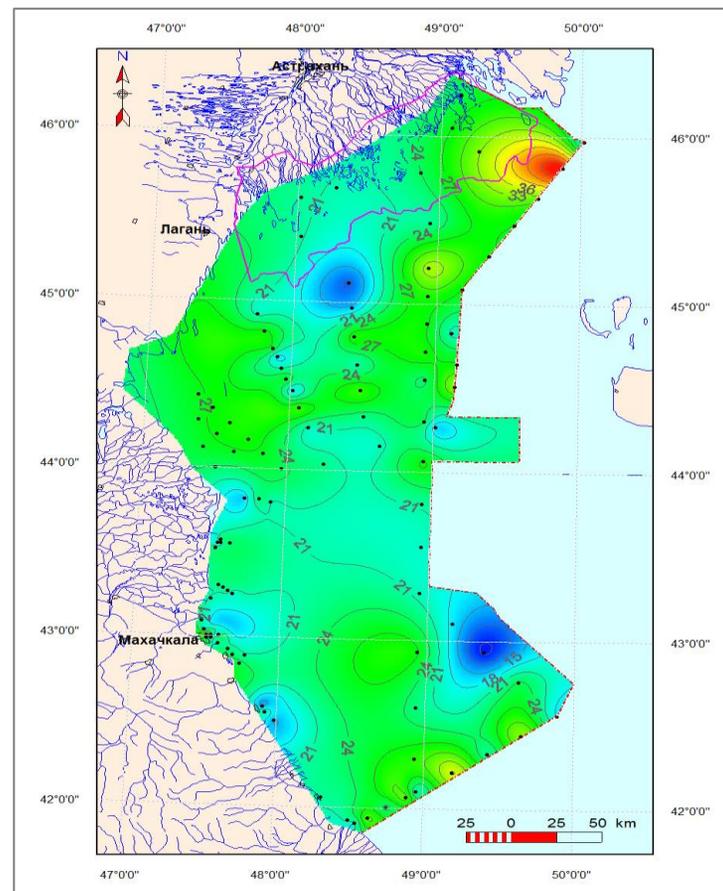


б)

**Рис. 10.6** Пространственное распределение содержания меди в воде (мкг/л), осредненного за период 2012-2014 гг. (а – поверхностный слой, б – придонный)

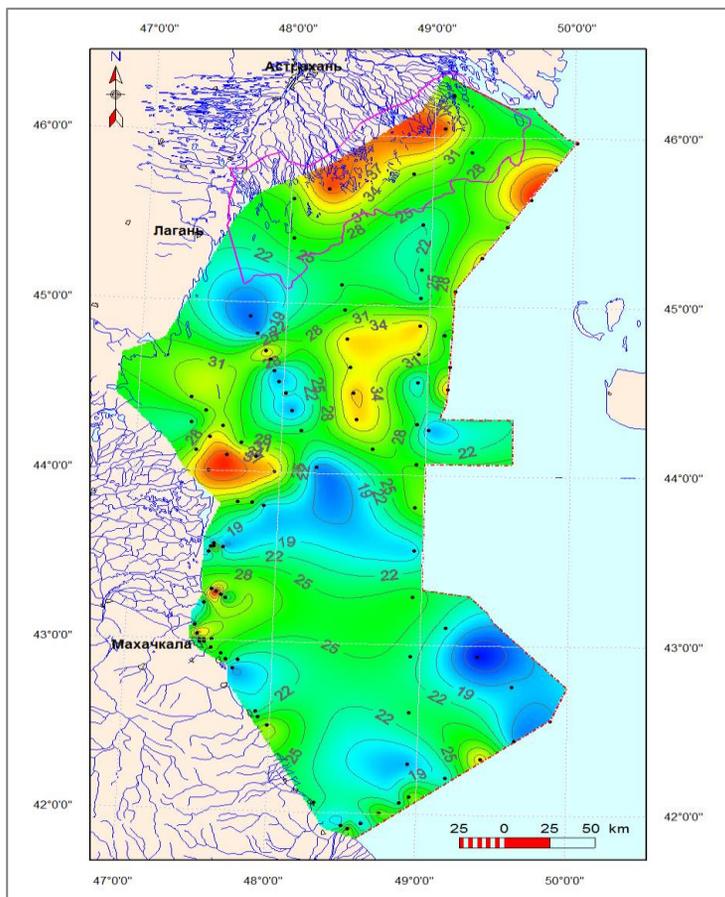


а)

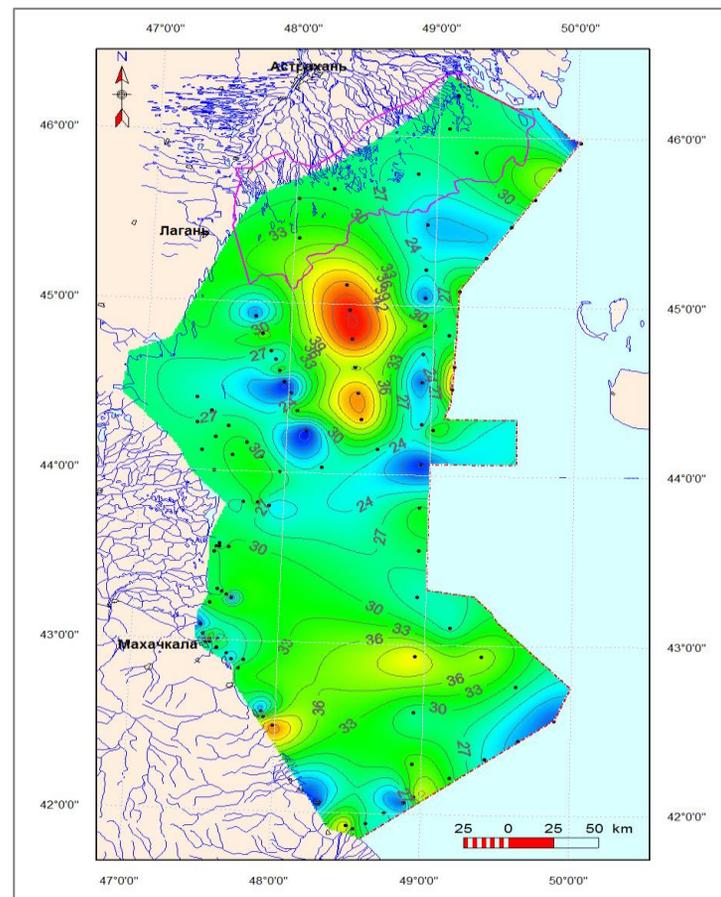


б)

**Рис. 10.7** Пространственное распределение содержания цинка в воде (мкг/л), осредненного за период 2012-2014 гг. (а – поверхностный слой, б – придонный)

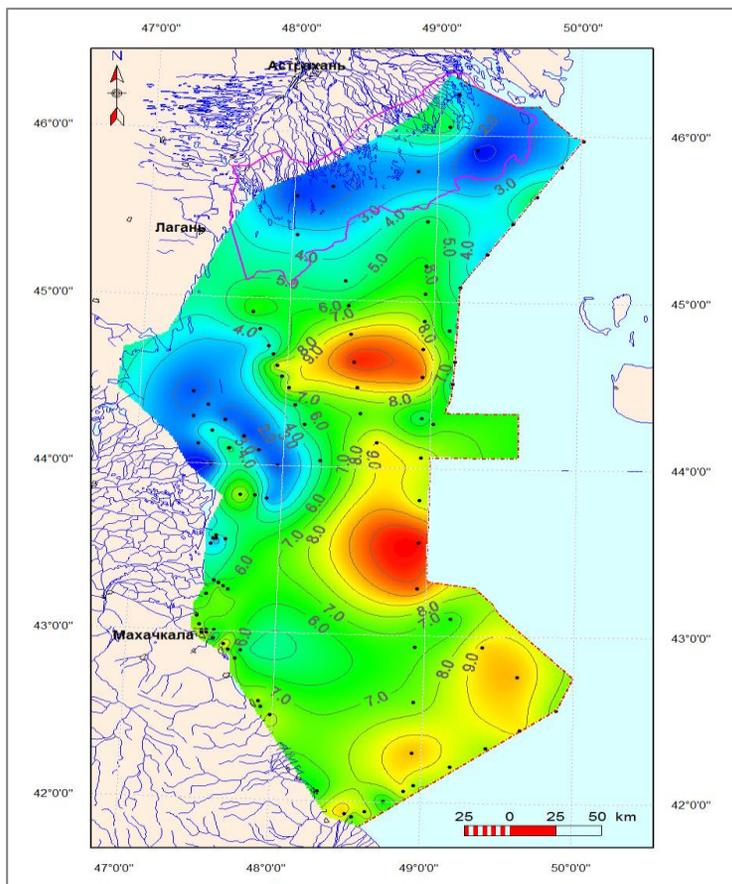


а)

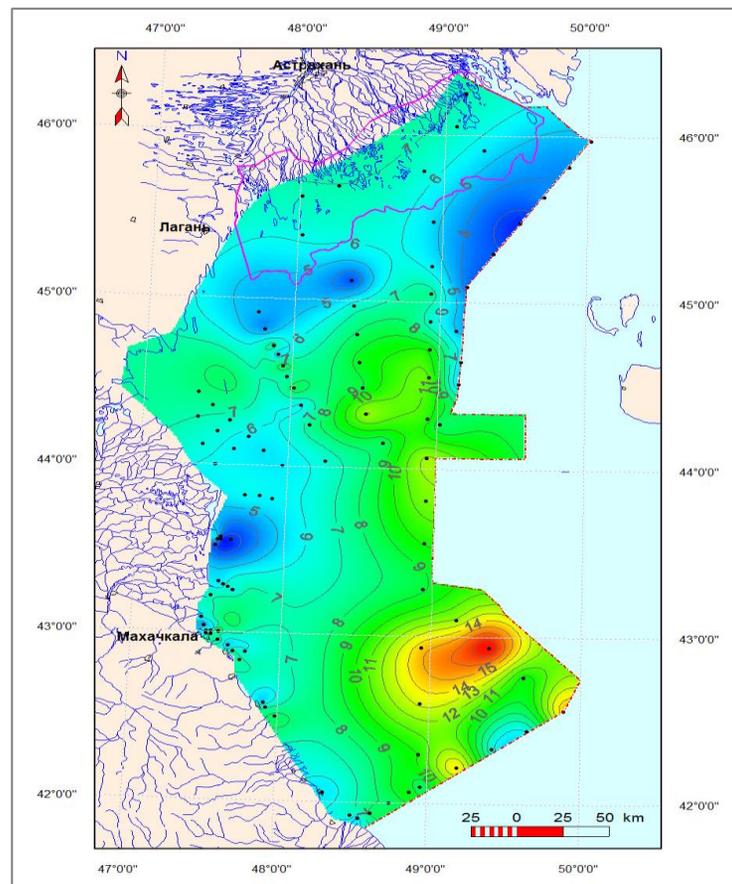


б)

**Рис. 10.8** Пространственное распределение содержания никеля в воде (мкг/л), осредненного за период 2012-2014 гг.  
 (а – поверхностный слой, б – придонный)

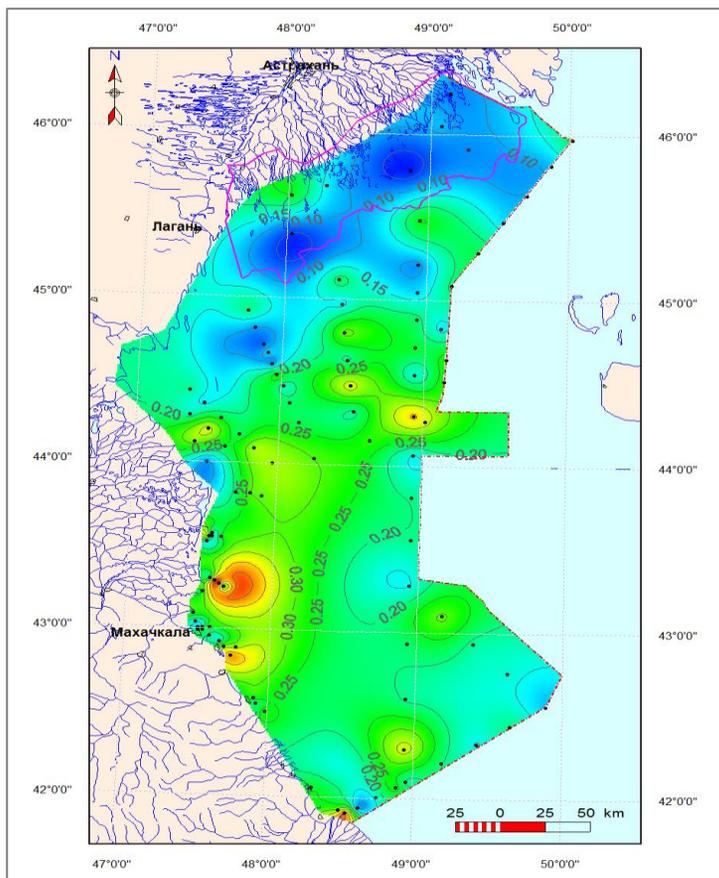


а)

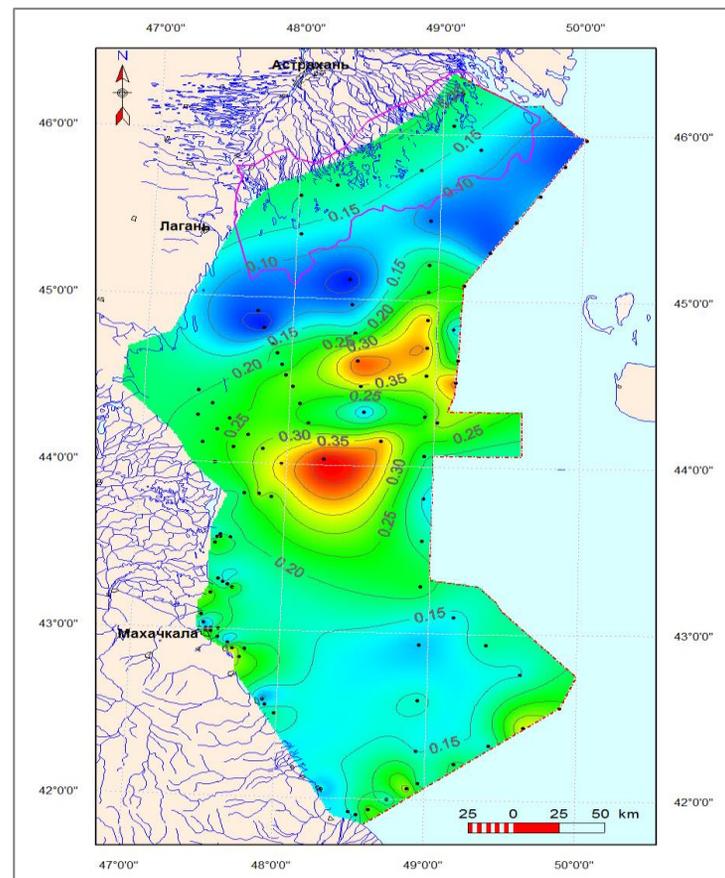


б)

**Рис. 10.9** Пространственное распределение содержания свинца в воде (мкг/л), осредненного за период 2012-2014 гг. (а – поверхностный слой, б – придонный)

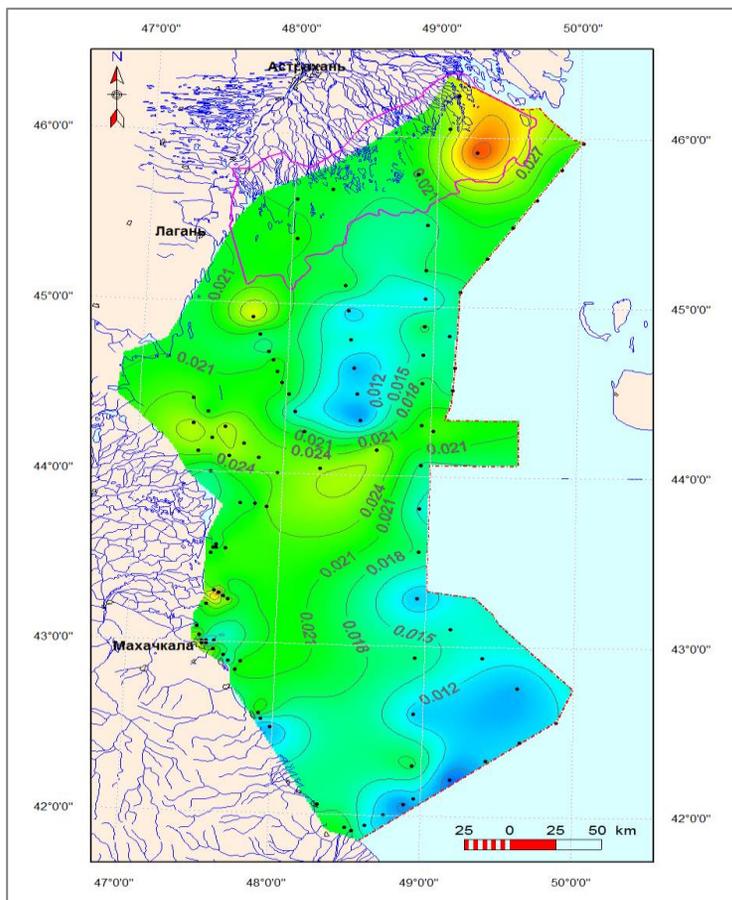


а)

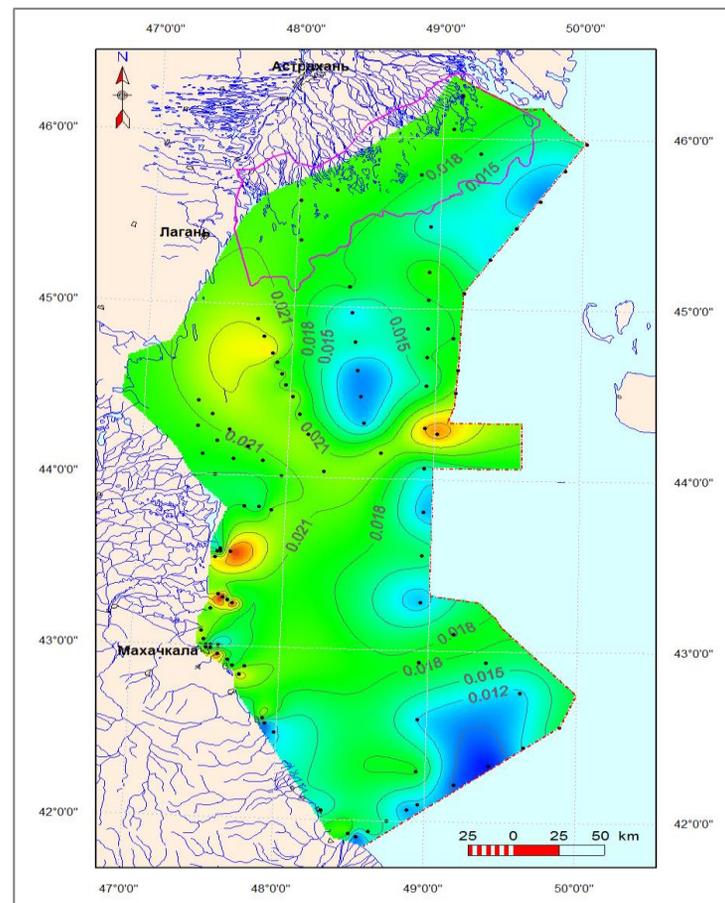


б)

**Рис. 10.10** Пространственное распределение содержания кадмия в воде (мкг/л), осредненного за период 2012-2014 гг. (а – поверхностный слой, б – придонный)



а)



б)

**Рис. 10.11** Пространственное распределение содержания ртути в воде (мкг/л), осредненного за период 2012-2014 гг. (а – поверхностный слой, б – придонный)

В рамках международной программы ЕМЕР (European Monitoring and Evaluation programme) была проведена оценка поступления ртути на акваторию Северного Каспия с атмосферными выпадениями (ЕМЕР, 2009). По расчетам привнос составляет от 7 до 10 г/км<sup>2</sup> в год в зависимости от района моря. При этом выпадения в западном секторе исследуемой акватории составляют 7–8 г/км<sup>2</sup> в год, в восточном – 8–10 г/км<sup>2</sup>. На акваторию Северного Каспия этот металл, в основном, доставляется трансграничным переносом атмосферных масс с территории Казахстана (62% от общей массы переносимых соединений ртути).

Этими же авторами рассчитаны величины переноса свинца. Для исследуемой акватории они составляют 0,5–0,6 кг/км<sup>2</sup> в год в западном секторе и 0,6–0,7 кг/км<sup>2</sup> в год в восточном. Основными донорами свинца выступают Казахстан и Россия (по 38% от общей массы этого металла). На фоне остальной части моря Северный Каспий выглядит довольно благополучным: оценка поступления ртути с атмосферными осадками колеблется от 6 до 15 г/км<sup>2</sup> в год, наиболее высок атмосферный вклад (свыше 15 г/км<sup>2</sup> в год) в прибрежных районах, наименьший – в восточной части Среднего и Южного Каспия (менее 6 г/км<sup>2</sup> в год). Поступление свинца также выше в других частях моря: более 0,7 кг/км<sup>2</sup> в год, наименьшая величина атмосферного выпадения этого металла отмечена в восточном секторе Южного Каспия (0,3–0,4 кг/км<sup>2</sup> в год) (ЕМЕР, 2009). Для сравнения, объем выпадения свинца на акватории Черного и Азовского морей колеблется от 0,4 до 0,8 кг/км<sup>2</sup> в год, с максимумами в прибрежных районах (свыше 0,8 кг/км<sup>2</sup> в год).

## ***10.2 Тяжелые металлы в донных отложениях северо-западной части Каспийского моря***

По оценкам многих исследователей содержание тяжелых металлов в ДО Каспийского моря не является экстремально высоким (Мехтиев, Гюль, 2006), между тем воздействие ТМ на отдельные компоненты экосистемы может быть значимым, и его необходимо учитывать.

В период 1998–2003 гг. в пробах ДО, отобранных в северо-западной части Каспийского моря, концентрация Fe изменялась в пределах от 200 до 25500 мкг/г при средней 4727 мкг/г, Mn – от 6 до 6580 мкг/г при средней 198 мкг/г, Co, Ni, Cu, Zn, Pb – от следов до нескольких десятков мкг/г, Cd и Hg от следовых количеств до единичных значений (табл. 10.11).

В донных отложениях Северного Каспия концентрации ТМ по сравнению с другими водоемами довольно невысоки, за исключением, может быть, Cd и Hg. Эти металлы не являются широко распространенными элементами в земной коре как, например, Fe или Zn. Их высокие

концентрации, как правило, обусловлены антропогенным влиянием (Мур, Рамамурти, 1987; Steinnes et al., 2000).

**Таблица 10.11**  
**Статистические параметры распределения концентраций ТМ в донных отложениях северо-западной части Каспийского моря, 1998–2003 гг. (мкг/г)**

Параметр	Fe	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Cd	Hg
Среднее	4727	198	4,76	11,3	8,7	13,8	6,6	1,56	0,16
СКО	3648	398	5,46	9,5	4,9	9,7	6,4	1,62	0,35
Диапазон	200 - 25500	6 - 6580	след - 44	след - 47	след - 33	0,5 - 90	след - 31	след - 8	след - 3

Например, в осадках Черного моря (в районе Сочи–Туапсе) концентрации Fe обнаружены в пределах 27500–47300 мкг/г (максимум – 50800 мкг/г), Mn – 330–761 мкг/г, Ni – около 75 мкг/г, Zn – 38–99 (максимум – 200 мкг/г), Cu – 20–52 мкг/г (Техногенное загрязнение, 1996), что значительно больше таковых в осадках Северного Каспия. Содержание же Cd и Hg в черноморских ДО, наоборот, определяется на более низком уровне, чем в осадках исследуемой акватории: 0,4–3,35 мкг/г и 0–0,186 мкг/г соответственно. При этом в исследовании отмечается, что повышенное содержание этих металлов приурочены к внешней части черноморского шельфа, в то время как в прибрежной зоне наблюдаются более низкие их концентрации.

Похожим образом, по данным этой работы, ведет себя еще только Cu, содержание других металлов, наоборот, в прибрежной зоне иногда в разы превышает таковое в открытом море и как, правило, приурочено к зонам антропогенного воздействия, таким как подводные выпуски сточных вод, крупные населенные пункты, порты и т.п. (Техногенное загрязнение, 1996).

В среднем, самые высокие концентрации Cd и Hg в 1998–2003 гг. отмечались в восточной части исследуемой акватории, особенно в ее южном секторе, расположенном в зоне водообмена Северного Каспия со Средним (рис. 10.12 и 10.13). Помимо этого, повышенные концентрации Cd отмечались в центральной части исследуемой акватории, а Hg – в северо-западном секторе, что указывает на устойчивое поступление значительной ее части с волжским стоком.

В ДО западной части акватории также отмечались высокие концентрации Cu, Ni и Pb (рис. 10.14–10.16), очевидно, поступившие сюда, с речными водами «волжской струи». Повышенные концентрации этих металлов в восточной части, по-видимому, связаны с водами восточных рукавов дельты Волги, и частично с их поступлением из Северного Каспия с

течениями (см. рис. 9.11). В целом картины пространственного распределения этих металлов в воде и ДО примерно одинаковы.

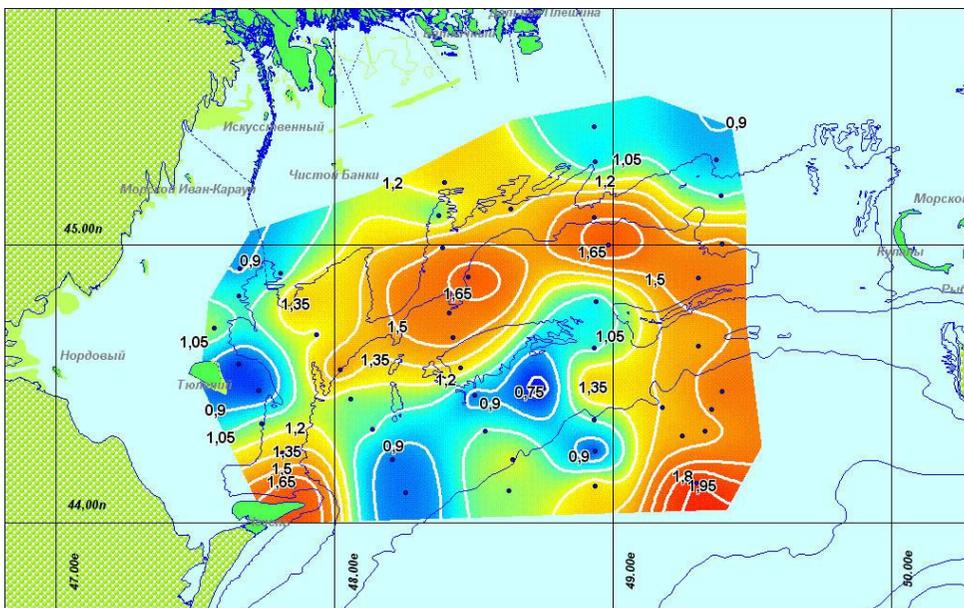


Рис. 10.12 Пространственное распределение содержания кадмия (мкг/г) в донных отложениях, осредненного за период 1998–2003 гг.

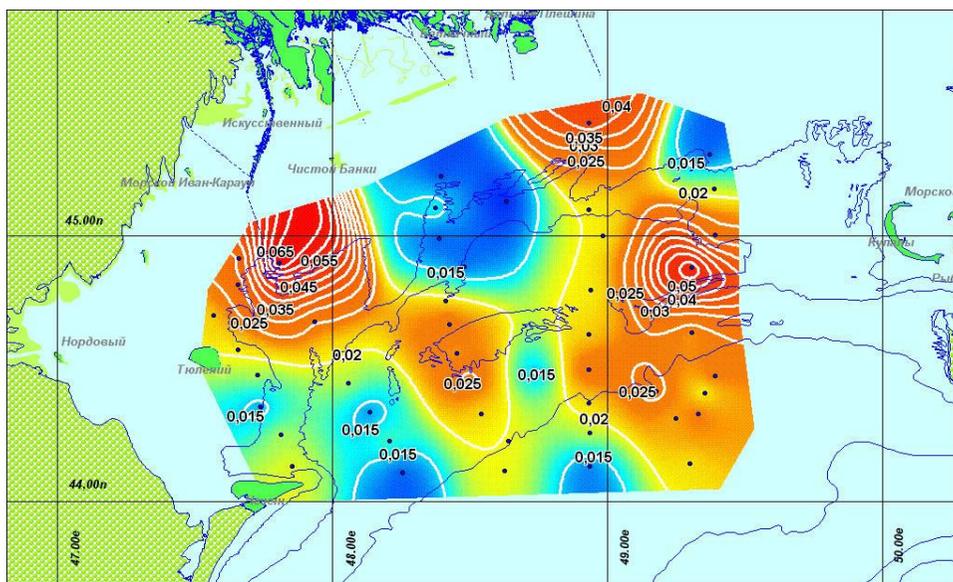


Рис.10.13 Пространственное распределение содержания ртути (мкг/г) в донных отложениях, осредненного за период 1998–2003 гг.

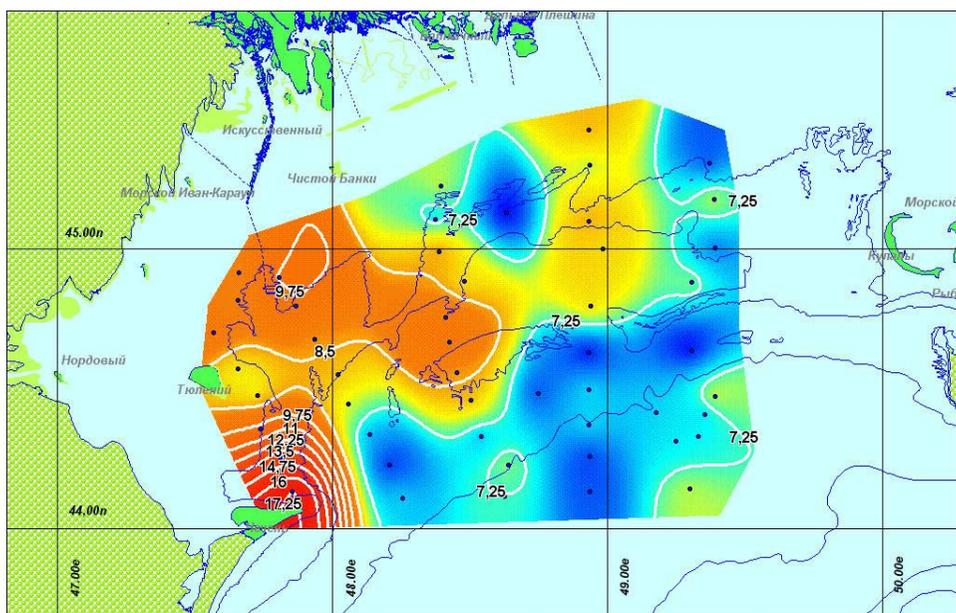


Рис. 10.14 Пространственное распределение содержания меди (мкг/г) в донных отложениях, осредненного за период 1998–2003 гг.

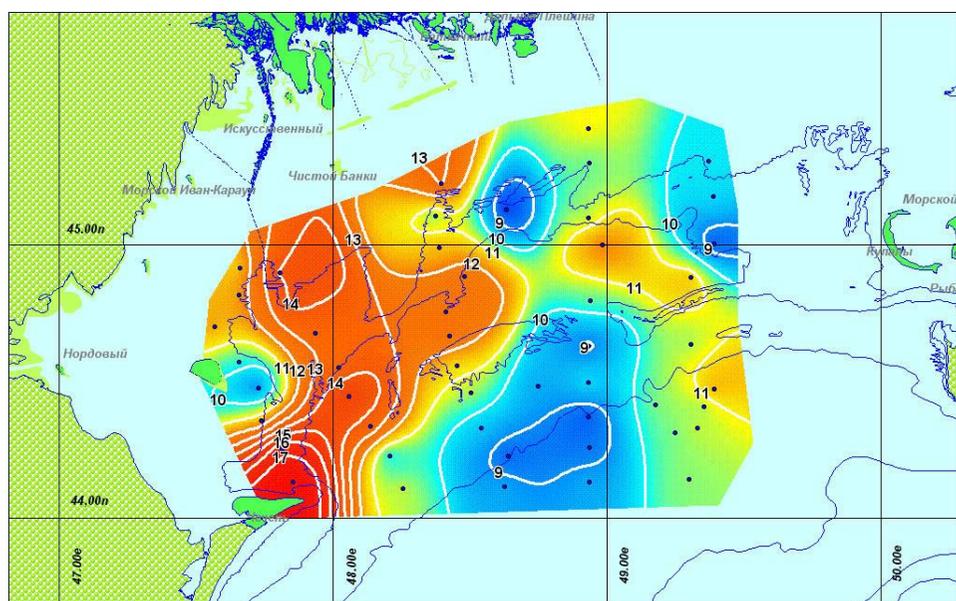


Рис. 10.15 Пространственное распределение содержания никеля (мкг/г) в донных отложениях, осредненного за период 1998–2003 гг.

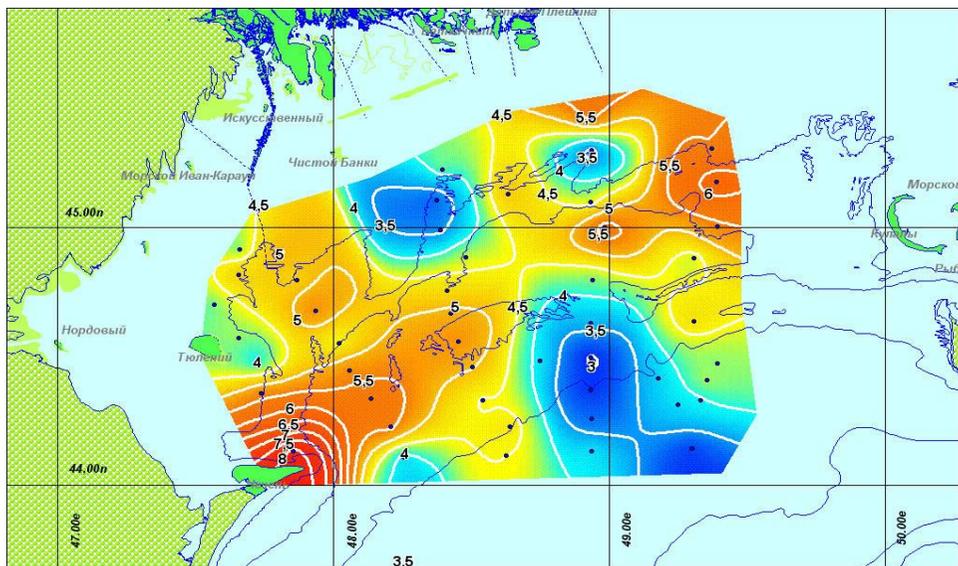


Рис. 10.16 Пространственное распределение содержания свинца (мкг/г) в донных отложениях, осредненного за период 1998–2003 гг.

Пространственное распределение Zn отличается от всех других металлов, поскольку он концентрируется в осадках только северной и особенно северо-западной зоны, на остальной акватории его содержание заметно ниже (рис. 10.17).

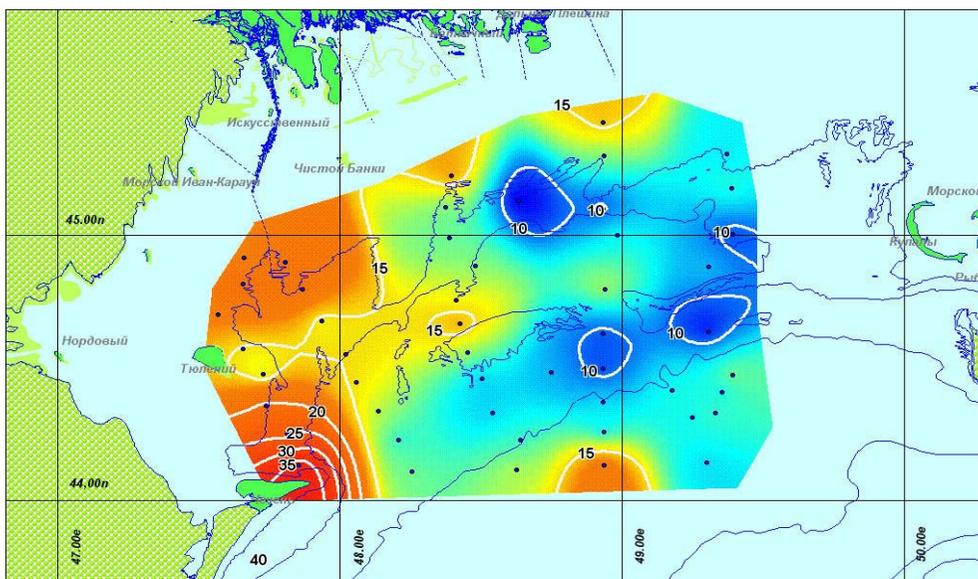


Рис. 10.17 Пространственное распределение содержания цинка (мкг/г) в донных отложениях, осредненного за период 1998–2003 гг.

**ГЛАВА 10. ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В МОРСКОЙ СРЕДЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ КАСПИЙСКОГО МОРЯ**

Такое распределение Zn в ДО отличается от его распределения в воде, где, напротив, отмечались пониженные концентрации этого металла в западной части, в то время как его высокое содержание было обнаружено в южной части акватории. По-видимому, это объясняется тем, что Zn, приносимый в Северный Каспий с волжскими водами, в основном оседает в мелководной зоне и концентрируется в ее осадках, в то время как воды в южной части, на границе водообмена между Северным и Средним Каспием, обогащаются этим металлом, приносимым из Среднего Каспия.

Максимально высокие за период 1998–2003 гг. концентрации цинка в отложениях были обнаружены в 1999 г. (90 мкг/г), в то время как наиболее высокий средний фон отмечался в 1998 г. – 22,1 мкг/г (табл. 10.12).

**Таблица 10.12**

**Межгодовые изменения концентраций ТМ в донных отложениях северо-западной части Каспийского моря, 1998–2003 гг. (мкг/г)**

Параметр	Fe	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Cd	Hg
<b>1998</b>									
Среднее	-	-	3,2	25,6	11,2	22,1	1,1	0,43	0,021
Диапазон	-	-	след- 18,1	13-43	5,0- 26	11-38	след- 20	след- 3,0	0,007- 0,086
<b>1999</b>									
Среднее	4670	356	1,1	15,0	12,1	18,5	6,9	0,8	0,48
Диапазон	200- 15400	6- 6580	след- 20	след- 35	след- 33	5-90	5-30	0,5- 4,0	0,1-3,0
<b>2000</b>									
Среднее	3842	115	7,5	6,3	5,3	11,9	5,8	1,64	-
Диапазон	200- 19000	9-601	0,7-44	1-35	1,2- 16,5	1,8- 62,3	0,4-10	след- 8,0	-
<b>2001</b>									
Среднее	4835	155,3	-	9,6	7,4	9,3	6,0	2,06	0,016
Диапазон	500- 22490	22- 1375	-	4-46,8	1,5- 30	0,5- 45	след- 30,7	0,05- 7,5	след-0,2
<b>2002</b>									
Среднее	5929	172,1	1,1	5,8	8,5	11,3	5,6	1,22	0,013
Диапазон	400- 25300	25- 618	след- 8,3	след- 37,8	3,3- 21,7	3,5- 55,8	след- 24,7	след- 4,3	0,001- 0,082
<b>2003</b>									
Среднее	4844	184,4	12,6	21,1	7,3	18,2	16,3	2,36	0,048
Диапазон	600- 25500	63- 700	6-29	10-33	4-21	7-61	5-26	0,8- 4,9	0,003- 0,58

В 1999 г. также были отмечены наибольшие концентрации марганца (среднее – 356 мкг/г, максимум – 6580 мкг/г) и ртути (среднее – 0,48 мкг/г, максимум – 3 мкг/г). Среднее содержание железа в осадках в этот период незначительно колебалось около отметки 5000 мкг/г. Средние концентрации

же большинства металлов снижались с конца 90-х годов (за исключением Cd) (рис. 10.18). В 2003 г. отмечался повышенный средний фон таких металлов как никель, цинк, кобальт и ртуть. К сожалению, разрыв в наблюдениях не позволяет определить, было ли это явление кратковременным или отражало новый тренд в пространственно-временном распределении металлов.

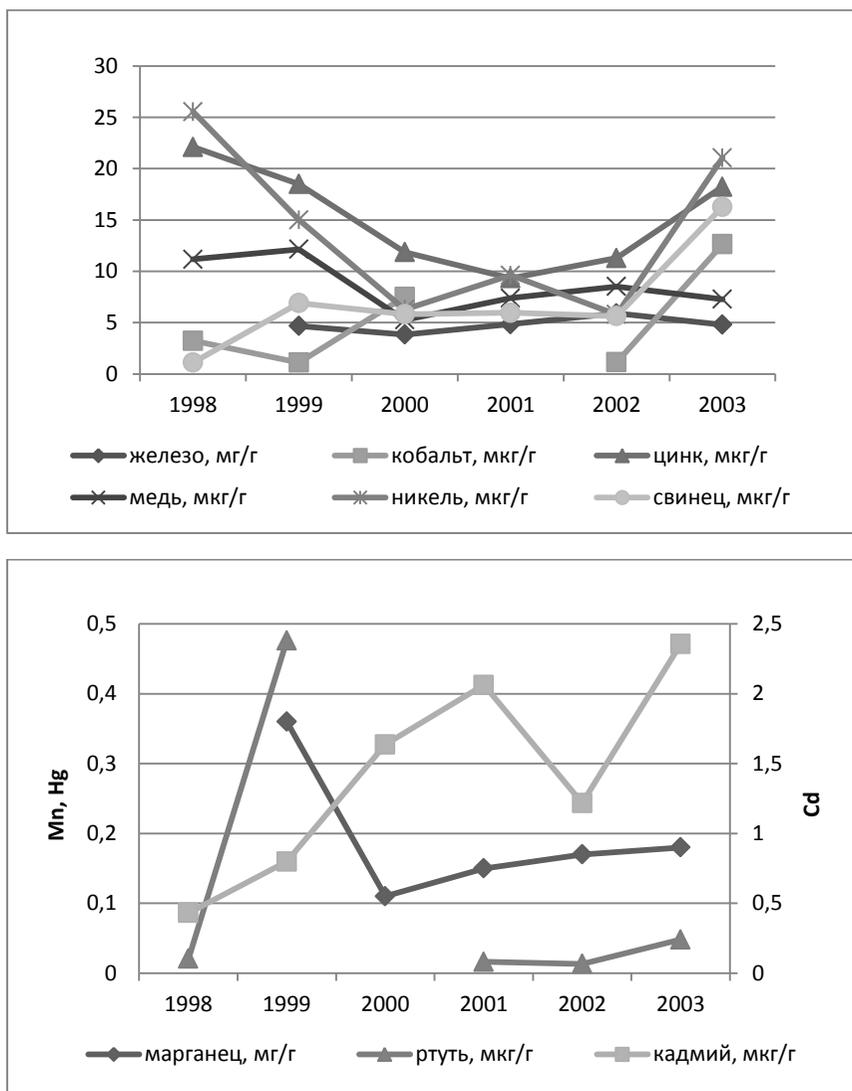


Рис. 10.18 Межгодовая динамика средних величин концентраций металлов в донных отложениях западной части Северного Каспия в период 1998-2003 гг.

Уровень загрязнения ДО исследуемой акватории марганцем, никелем, медью и цинком в 2012-2014 гг. в среднем был выше, чем в 1998–2003 гг.,

**ГЛАВА 10. ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В МОРСКОЙ СРЕДЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ  
КАСПИЙСКОГО МОРЯ**

кадмием и ртутью – значительно ниже, железом и свинцом – примерно одинаковым (табл. 10.13),

Средняя за период концентрация железа составила 4697 мкг/г, марганца – 101 мкг/г, цинка – 36,5 мкг/г, меди – 18,9 мкг/г, никеля – 22,7 мкг/г, кадмия – 0,11 мкг/г, ртути – 0,03 мкг/г, свинца – 6,2 мкг/г. В этот период не проводились измерения концентраций кобальта.

**Таблица 10.13**

**Статистические параметры распределения концентраций ТМ в донных  
отложениях северо-западной части Каспийского моря, 2012–2014 гг. (мкг/г)**

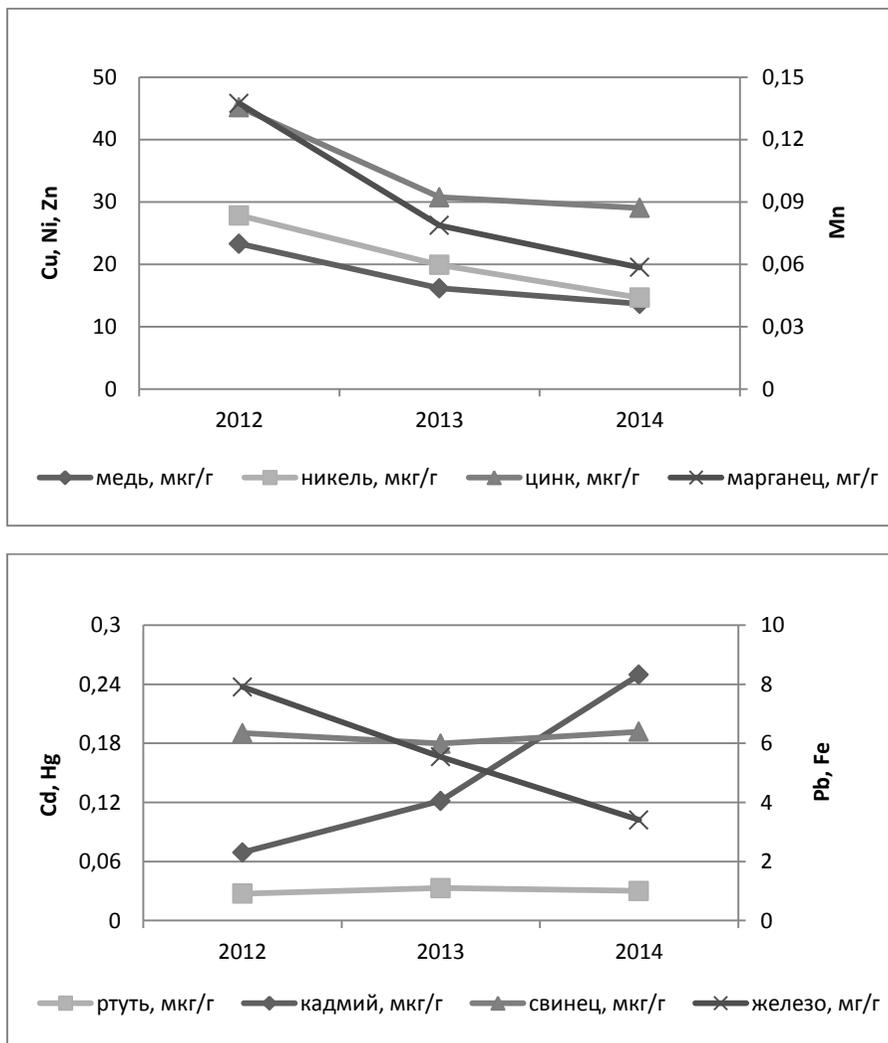
<b>Параметр</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Pb</b>	<b>Cd</b>	<b>Hg</b>
Среднее	6348	101	22,7	18,9	36,5	6,2	0,11	0,03
СКО	4320	67	13,3	10,4	24,2	5,2	0,11	0,02
Диапазон	762-28250	9,7-361	2,8-96	3,3-78	0,4-166	0,6-32	0,01-0,65	след-0,11

Распределение концентраций металлов в период 2012-2014 гг. также характеризовалось высокой пространственной и временной изменчивостью. Максимумы концентраций железа (28250 мкг/г), марганца (360 мкг/г), цинка (166 мкг/г), никеля (96 мкг/г) отмечены в 2012 г. (табл. 10.14), в этом же году наблюдалось самое высокое среднее содержание этих металлов (7904, 137, 45 и 28 мкг/г для железа, марганца, цинка и никеля соответственно) (табл. 10.14, рис. 10.19).

**Таблица 10.14**

**Межгодовые изменения концентраций ТМ в донных отложениях северо-  
западной части Каспийского моря, 2012-2014 гг.**

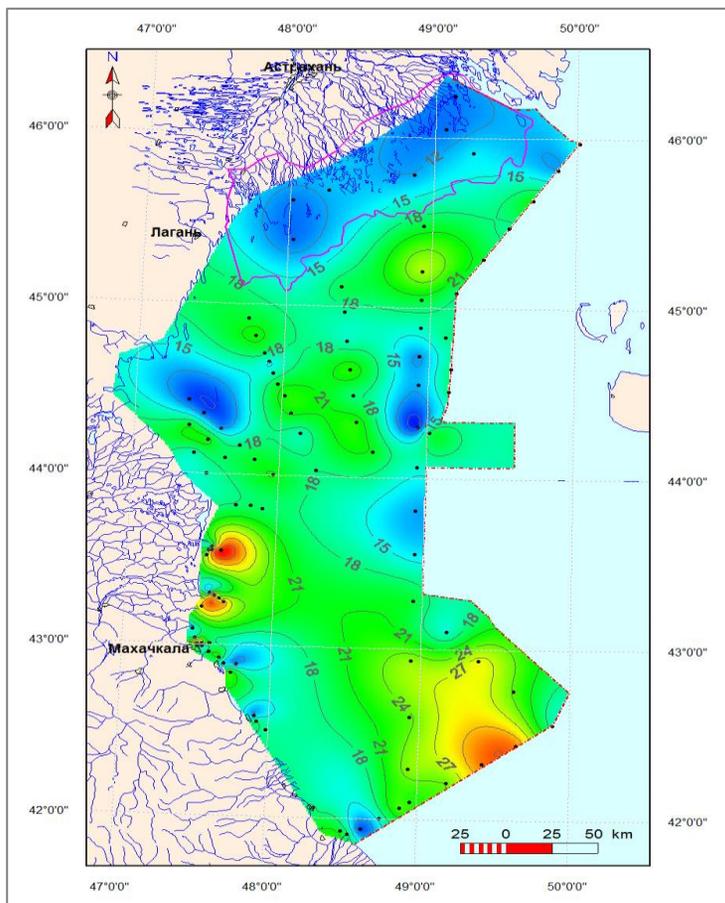
<b>Металл, мкг/г</b>	<b>2012 г.</b>		<b>2013 г.</b>		<b>2014 г.</b>	
	<b>среднее</b>	<b>диапазон</b>	<b>среднее</b>	<b>диапазон</b>	<b>среднее</b>	<b>диапазон</b>
Fe	7904	2000-28250	5542	763-19205	3404	1600-7117
Mn	137	25-360	79	11-217	58	10-79
Ni	28	2,8-96	19,9	4,1-66	14,6	3,3-48
Cu	23	3,3-54	16,1	3,7-78	13,6	11-20
Zn	45	6,6-166	31	0,4-135	29	5,3-81
Pb	6,3	1,1-17	6,0	0,6-32	6,2	0,9-28
Cd	0,07	0,01-0,18	0,12	0,01-0,56	0,25	0,06-0,65
Hg	0,027	0,01-0,1	0,032	0-0,11	0,03	0,014-0,04



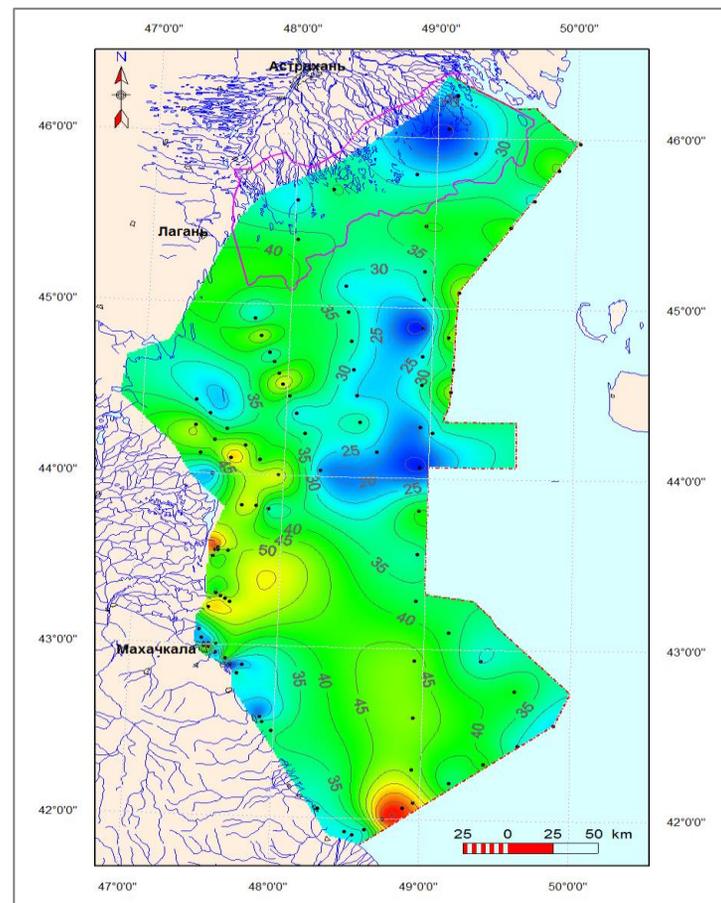
**Рис. 10.19** Межгодовая динамика средних концентраций металлов в донных отложениях северо-западной части Каспийского моря, 2012-2014 гг.

Наибольшая средняя концентрация меди отмечалась в 2012 г., а максимальная – в 2013 г. Средний же фон кадмия, как и его максимальное содержание, повысился к 2014 г. Концентрации свинца и ртути в осадках мало менялись в исследуемый период (рис. 10.19).

Пространственное распределение металлов в осадках исследуемой акватории отличалось значительной неоднородностью, как и десятилетием ранее. Однако общая картина распределения была другой (рис. 10.20-10.22).

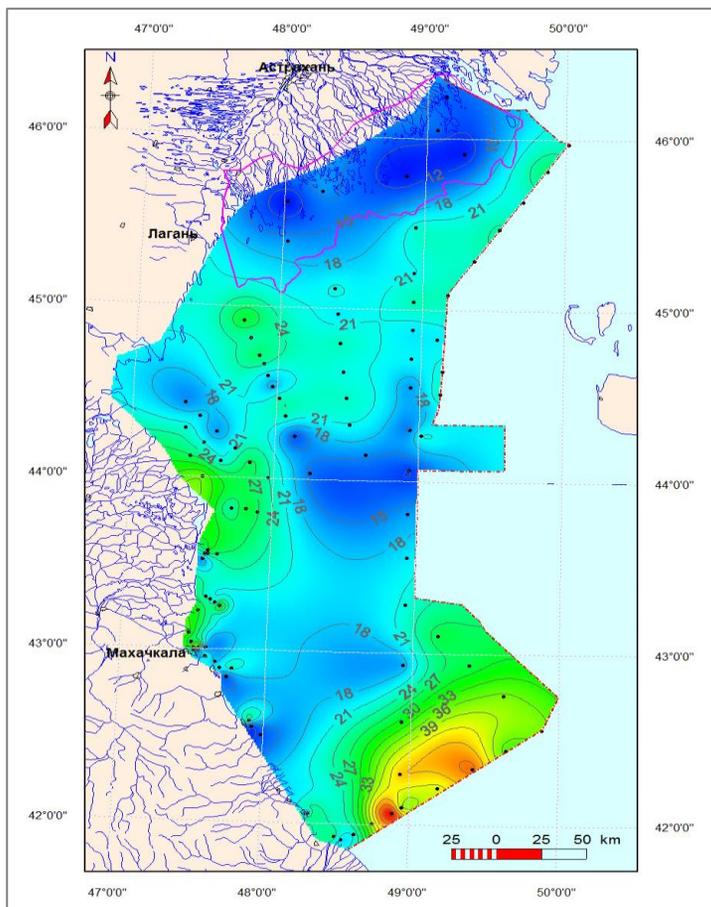


а)

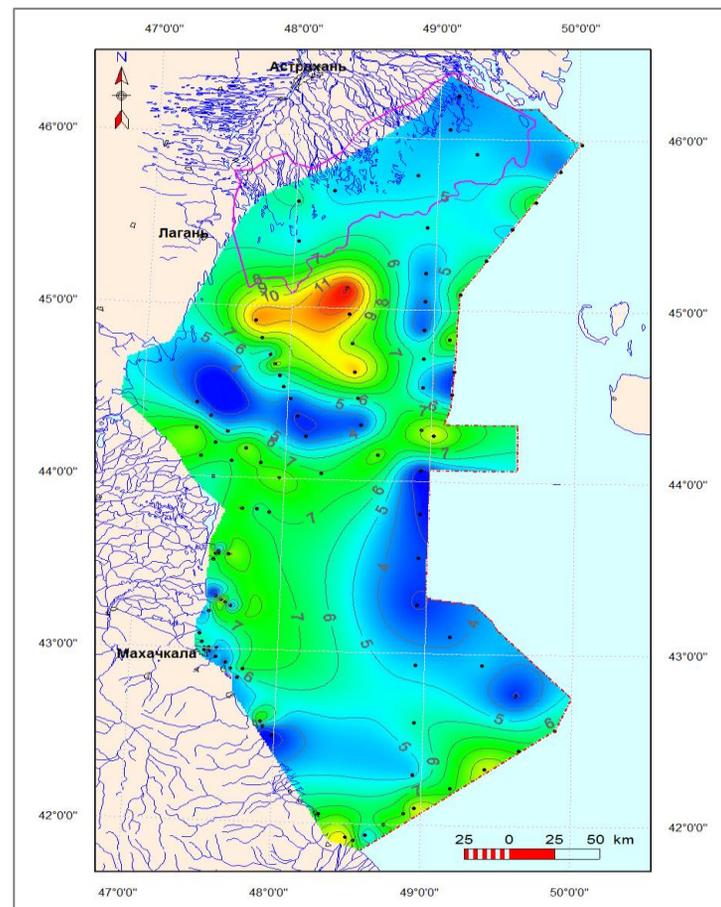


б)

Рис. 10.20 Пространственное распределение содержания меди (а) и цинка (б) в донных отложениях (мкг/г), осредненного за период 2012-2014 гг.

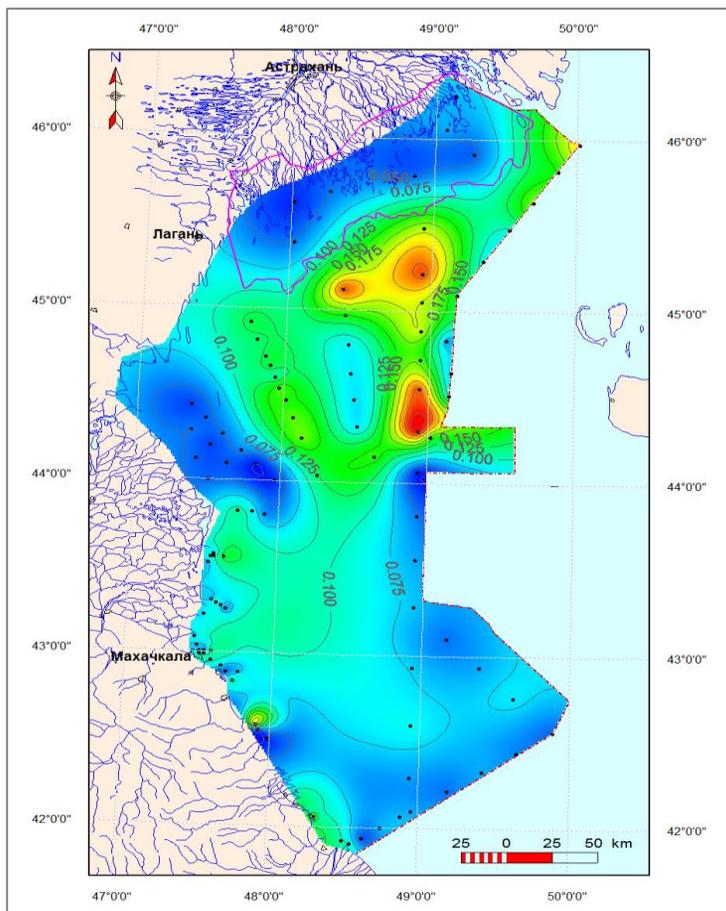


а)

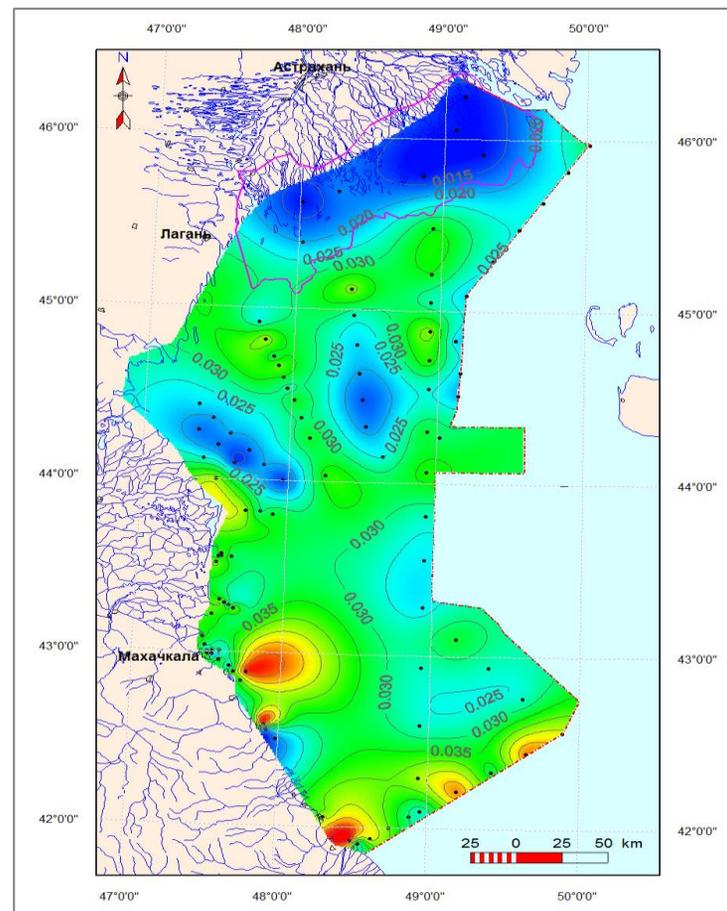


б)

**Рис. 10.21** Пространственное распределение содержания никеля (а) и свинца (б) в донных отложениях (мкг/г), осредненного за период 2012-2014 гг.



а)



б)

Рис. 10.22 Пространственное распределение содержания кадмия (а) и ртути (б) в донных отложениях (мкг/г), осредненного за период 2012-2014 гг.

Устьевое взморье Волги в период 2012-2014 гг. характеризовалось пониженным содержанием практически всех металлов. Медь, цинк и ртуть концентрировались, в основном, в осадках прибрежной зоны вдоль Дагестанского побережья и на южной границе российского сектора моря, где в осадках также наблюдалось накопление никеля. Только для свинца и кадмия повышенные концентрации в этот период отмечены в осадках глубоководной зоны Северного Каспия.

Поскольку в России пока не установлены стандарты качества донных отложений, оценка степени загрязненности исследуемых осадков (табл. 10.15) выполняется согласно рекомендаций СП 11-102-97 на основе соответствия уровней содержания загрязняющих веществ критериям для экологической оценки загрязненности грунтов, по Neue Niederlandische Liste. Altlasten Spektrum 3/95 («Голландские листы»).

Кроме того, для оценки использовались канадские стандарты качества морских донных отложений (ССМЕ, 2001), разработанные специально для защиты водной биоты и широко используемые помимо Канады в таких развитых странах как Великобритания, ЮАР, Австралия и другие. Они более жесткие, чем голландские, к тому же позволяют оценить вероятность проявления негативных экотоксикологических эффектов.

**Таблица 10.15**  
**Оценка уровня загрязненности ДО западной части Северного Каспия тяжелыми металлами по критериям голландских и канадских нормативов качества**

Металл, мкг/г	1998- 2003 гг.	2012- 2014 гг.	Критерии экологической оценки (СП 11-102-97)		Канадские стандарты качества морских ДО (ССМЕ, 2001)	
			Допустимый уровень	Уровень, требующий вмешательства	Допустимый уровень	Уровень вероятных негативных последствий
Ni	след-47 (11,3)	2,8-96 (22,7)	35	210	-	-
Cu	след-33 (8,7)	3,3-78 (18,9)	36	190	18,7	108
Zn	0,5-90 (13,8)	0,4-166 (36,5)	140	720	124	271
Pb	след-31 (6,6)	0,6-17 (6,2)	85	530	30,2	112
Cd	след-8 (1,56)	0,01-0,65 (0,11)	0,8	12	0,7	4,2
Hg	след-3 (0,16)	0,01-0,11 (0,03)	0,3	10	0,13	0,7

Примечание. В скобках – среднее значение за период

Анализ таблицы 10.15 позволяет сделать вывод, что содержание большинства металлов в осадках исследуемой акватории в последнее десятилетие не превышает, а в среднем – присутствует в количествах, значительно ниже зарубежных стандартов качества отложений. В период 1998-2003 гг. исключение составляют никель, кадмий и ртуть. Содержание никеля в осадках превышает голландский стандарт только на отдельных станциях и в единичных случаях за весь указанный период, в то время как содержание кадмия было значительно выше допустимого уровня даже в среднем.

Максимум содержания Cd в осадках в этот период (8 мкг/г) превышал соответствующий допустимый уровень зарубежных нормативов в 10 раз, что свидетельствует об очень высоком уровне загрязнения этим металлом. По канадским нормативам качества максимальные концентрации Cd в этот период превышали даже уровень вероятных негативных последствий почти в 2 р., что выражается в 71%-й вероятности наступления отрицательных экотоксикологических эффектов для биоты. Среднее содержание Hg в этот период было в 2 раза ниже голландских стандартов и примерно соответствовало канадским, однако на отдельных станциях и в отдельные годы она обнаруживалась в концентрациях, в несколько раз превышающих их. При таком уровне загрязнения осадков вероятность негативных последствий для биоты достигает 37%. Как отмечалось ранее, воды исследуемой акватории в это время также отличались повышенными концентрациями этих металлов. В 2012-2014 гг. содержание Cd и Hg в осадках уменьшилось в несколько раз и даже при максимальных величинах не превышало допустимых уровней (табл. 10.15). В среднем, содержание всех металлов в этот период было ниже зарубежных нормативов качества. Превышение допустимых уровней отмечалось в единичных случаях для максимальных концентраций Ni, Cu и Zn с вероятностью негативных токсических эффектов для биоты 4-9%.

По сравнению с ранее проведенными на акватории Каспийского моря исследованиями (табл. 10.16), обращают на себя более высокие концентрации железа, цинка, меди и никеля, характерные для периода 2012-2014 гг. По сравнению с другими морскими акваториями (табл. 10.16), донные отложения на исследуемой акватории также отличаются повышенными концентрациями цинка и меди. Как известно (Афанасьева и др., 1993; Бреховских и др., 2006б; Устьевая область..., 1998), эти металлы с 1980-х гг. входят в группу приоритетных загрязняющих веществ, подлежащих мониторингу в силу их повышенного содержания и устойчивого присутствия в водных объектах Волго-Каспийского бассейна. Выше, в главе 2 этой книги указывается, что повышенные концентрации цинка и меди в водах Нижней Волги последнее десятилетие снижали их качество до уровня «умеренно-» и «сильно-загрязненных» по индексу токсического загрязнения.

Таблица 10.16

## Сравнение загрязненности тяжелыми металлами донных отложений различных акваторий

Район исследования	Металл, мкг/г								
	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Pb	Cd	Hg	
Северо-западная часть Каспийского моря, 2012-2014 гг. (данное исследование)	762-28250	10-360	0,4-166	3,3-78	2,8-96	0,6-32	0,01-0,65	0-0,11	
Северный Каспий, 1998-2003 гг. (данное исследование)	200-25500	6-6580	0,5-90	0-33	0-47	0-31	0-8	0-3	
Каспийское море, 2000-2001 гг. (de Moga et al., 2004)	Россия	1600-9680	90-455	2,8-52,9	2,5-21,9	5,42-34,2	0,69-8,03	0,02-0,1	0,01-0,07
	Азербайджан	29300-43500	543-971	51,1-110	14,5-57,6	34,5-68	12,2-28,6	0,08-0,19	0,05-0,45
	Иран	22200-44000	470-1110	55,9-146	13,2-50,9	29,4-67,8	11,3-24,6	0,1-0,24	0,02-0,09
	Казахстан	1940-28000	45-630	1,9-59,9	1,2-49,5	1,8-54,8	1,43-14,6	0,01-0,25	0,01-0,04
Черное море, 1990-е гг. (Техногенное загрязнение, 1996)	27500-50800	330-761	38-99	20-52	75	-	0,4-3,35	0-0,186	
Красное море, Египет, 2008 г. (Ali et al., 2011)	321-2150	-	3,09-27,8	1,09-8,2	4,25-18	3,67-12,6	1,97-4,3	-	

Продолжение таблицы 10.16

Район исследования	Металл, мкг/г							
	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Pb	Cd	Hg
Северная часть Тирренского моря, Италия, 2013 г. (Piazzolla et al., 2015)	16,1-55,1	105,5-356,2	-	1,23-7,78	6,64-12,79	5,4-32,06	-	-
Чукотское море, 2009-2010 гг. (Trefry et al., 2014)	4100-47100	46-565	10-107	2,8-22	3,4-35	5,8-17	0,05-0,25	0,005-0,055
Бухта Гёкова, Турция, 2005-2006 гг. (Balkis et al., 2010)	20646-127008	222-1494	37,5-55,15	0,01-52	13,2-677	0,055-40	<0,01-1,6	<0,01-0,077
Бухта Кадиз, Испания, 2000 г. (Rodriguez-Barroso et al., 2010)	-	110-506	26,3-161	5,5-61,8	0-31	0-45,7	0,02-0,4	0,6-2,35
Бухта Каосюнь, Тайвань, 2010 г. (Lin et al., 2014)	-	-	72-3860	след-509	-	13-117	след-5	след-19
Оз. Кумундуру, Греция, 2002-2003 гг. (Karageorgis et al., 2009)	-	97-399	57-176	10-46	16-84	44-108	-	-
Устье р. Цуруми, Япония, 2008 г. (Mohiuddin et al., 2010)	-	-	56.1-530,5	16-229,9	15,8-57,5	9,7-74,5	0,1-5,7	-
Бассейн р. Тапакура, Бразилия, 1997-2006 гг. (Aprile, Vouvy, 2008)	550-32610	13,46-157,6	4,03-55,16	1,05-57,32	0,12-6,53	<0,01-0,74	<0,01-3,3	-
12 бухт Южной Кореи, 2004-2006 гг. (Choi et al., 2012)	-	-	20-1940	5-2360	6,3-99,5	20-599	0,03-15	0,003-3

**ГЛАВА 10. ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В МОРСКОЙ СРЕДЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ  
ЧАСТИ КАСПИЙСКОГО МОРЯ**

Индекс загрязнения металлами МРІ, при расчетах которого использовались голландские нормативы, показал, что осадки этого района моря в период 1998-2014 гг. в целом были слабо загрязнены тяжелыми металлами (табл. 10.17), хотя по абсолютным величинам концентраций выделялись локальные зоны повышенного загрязнения. Как видно из табл. 10.17, в 1998-2003 гг. уровень загрязнения металлами был более высоким по сравнению с периодом 2012-2014 гг.

**Таблица 10.17**  
**Оценка загрязненности тяжелыми металлами донных отложений**  
**акватории РСНП в период 1998-2014 гг.**

Период	МРІ		Класс (Lyulko et al.)
	Диапазон	Среднее	
1998 г.	0,11-0,96	0,3	I-II (I)
1999 г.	0,11-1,81	0,5	I-III (II)
2000 г.	0,01-1,78	0,41	I-III (II)
2001 г.	0,05-1,64	0,54	I-III (II)
2002 г.	0,03-0,94	0,35	I-II (II)
2003 г.	0,32-1,41	0,71	I-III (II)
1998-2003 гг.	0,02-1,81	0,47	I-III (II)
2012 г.	0-0,71	0,33	I-II (II)
2013 г.	0,08-0,75	0,26	I-II (I)
2014 г.	0,15-0,42	0,25	I-II (I)
2012-2014 гг.	0,07-0,75	0,29	I-II (I)

Оценка степени накопления металлов в ДО выполнялась по соотношению концентраций металлов в ДО к таковым в придонном слое воды (табл. 10.18 и табл. 10.19)

**Таблица 10.18**  
**Среднее соотношение концентраций металлов в ДО и придонном слое воды**  
**( $\times 10^3$ ), 1998–2003 гг.**

Металл	1998	1999	2000	2001	2002	2003	1998–2003
Fe	-	69,87	54,86	89,58	166,54	128,99	101,97
Mn	-	142,37	38,93	34,30	72,12	104,88	78,52
Zn	5,40	5,60	2,49	2,72	2,94	3,28	3,74
Cu	3,71	4,31	1,95	4,00	5,21	3,24	3,74
Ni	9,41	7,28	2,67	5,58	5,33	14,06	7,39
Pb	0,42	2,39	1,35	1,68	4,68	11,71	3,70
Cd	0,97	1,24	2,23	3,82	9,71	11,80	4,96
Hg	0,05	1,66	-	0,21	0,66	4,10	1,34

Таблица 10.19

Среднее соотношение концентраций металлов в ДО и придонном слое воды  
( $\times 10^3$ ), 2012–2014 гг.

Металл	2012	2013	2014	2012–2014
Fe	74,87	47,14	40,07	57,40
Mn	47,65	43,78	18,16	43,53
Zn	2,05	2,45	1,83	2,25
Cu	4,21	4,18	8,90	4,51
Ni	1,12	1,20	1,06	1,16
Pb	2,54	1,60	1,13	1,93
Cd	1,18	2,46	0,55	1,83
Hg	2,64	1,77	1,02	2,07

Как видно из таблиц 10.18-10.19, содержание металлов в ДО Северного Каспия как минимум в 1000 раз превышает их содержание в воде. При этом в наибольшей степени в отложениях концентрируются Fe и Mn (коэффициенты концентрирования составляют  $102 \times 10^3$  и  $78,5 \times 10^3$  соответственно в период 1998–2003 гг.,  $57,4 \times 10^3$  и  $43,53 \times 10^3$  в период 2012–2014 гг.), в наименьшей – Hg для периода 1998–2003 гг. ( $1,34 \times 10^3$ ) и Ni для периода 2012-2014 гг. ( $1,16 \times 10^3$ ).

Для остальных металлов коэффициенты концентрирования составляют  $(2-7) \times 10^3$ . Степень накопления металлов в ДО во многом определяется гидролого-гидрохимическими условиями морской среды и особенностями морской биоты (Башкиров, 1981; Tomlinson et al., 1980; Saeki Kazutoshi et al., 1993; Martínez-Carreras et al., 2012).

Для характеристики уровня загрязнения ДО металлами часто используются различные индексы, например фактор обогащения (enrichment factor), индекс нагрузки загрязняющими веществами (pollution load index – PLI), индекс геоаккумуляции (geoaccumulation index – Igeo) (Müller, 1969; Tomlinson et al., 1980; Loska et al., 1997; Barbieri, 2016).

Индекс геоаккумуляции металлов (Müller, 1969) рассчитывается по формуле:

$$I_{geo} = \log_2 (C_n / 1,5B_n) ,$$

где  $C_n$  – измеренная концентрация n-го металла,  $B_n$  – его кларк в земной коре (Брукс, 1982). Коэффициент 1,5 введен для исключения влияния возможных искажений от литологических эффектов.

В соответствии с величинами  $I_{geo}$  принята следующая классификация загрязненности ДО (Müller, 1969):  $< 0$  – практически незагрязненные, 0–1 – незагрязненные к среднезагрязненным, 1–2 – среднезагрязненные, 2–3 – средне- к сильно-загрязненным, 3–4 –

ГЛАВА 10. ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В МОРСКОЙ СРЕДЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ  
ЧАСТИ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

сильнозагрязненные, 4–5 – сильно- к экстремально загрязненным, >5 экстремально загрязненные.

В табл. 10.20 приведены средние величины индекса геоаккумуляции металлов в ДО в период 1998–2003 гг.

**Таблица 10.20**

**Индексы геоаккумуляции металлов в ДО северо-западной части  
Каспийского моря, 1998–2003 гг.**

Металл	1998	1999	2000	2001	2002	2003	1998-2003
Fe		-3,9	-4,2	-3,9	-3,6	-3,8	-3,9
Mn		-1,7	-3,3	-2,9	-2,7	-2,6	-2,5
Co	-3,4	-5,0	-2,2		-4,9	-1,4	-2,9
Zn	-2,4	-2,7	-3,3	-3,7	-3,4	-2,7	-3,4
Cu	-2,9	-2,8	-4,0	-3,5	-3,3	-3,6	-3,3
Ni	-2,5	-3,2	-4,5	-3,9	-4,6	-2,8	-3,4
Pb	-4,8	-2,1	-2,4	-2,3	-2,4	-0,9	-2,2
Cd	1,1	2,0	3,1	3,4	2,6	3,6	3,0
Hg	-1,7	2,8		-2,0	-2,3	-0,5	1,2

В соответствии с классификацией Мюллера ДО северо-западной части Каспийского моря в среднем в этот период можно характеризовать от средне- до сильнозагрязненных по кадмию, среднезагрязненным по ртути и к незагрязненным по остальным металлам.

В период 2012–2014 гг. ДО исследуемой акватории по величине индекса геоаккумуляции можно считать практически незагрязненными (табл. 10.21).

Данные таблиц 10.20 и 10.21 показывают, что менее всего в донных осадках накапливаются марганец и железо, и более всего – самые токсичные из всех исследуемых металлов кадмий и ртуть.

**Таблица 10.21**

**Индексы геоаккумуляции металлов в ДО, 2012–2014 гг.**

Металл	2012	2013	2014	2012–2014
Fe	-3,14	-3,65	-4,36	-3,46
Mn	-3,05	-3,86	-4,29	-3,50
Zn	-1,41	-1,96	-2,05	-1,72
Cu	-1,88	-2,41	-2,65	-2,18
Ni	-2,36	-2,84	-3,28	-2,65
Pb	-2,24	-2,32	-2,23	-2,28
Cd	-1,50	-0,68	0,36	-0,84
Hg	-1,31	-1,04	-1,17	-1,15

Фактор обогащения (EF) рассчитывается по формуле (Nowrouzi, Pourkhabbaz, 2014; Barbieri, 2016):

$$EF = (C/RE)_n / (C/RE)_{background}$$

где  $(C/RE)_n$  – отношение концентраций n-го металла и реферируемого элемента в изучаемом образце/пробе,  $(C/RE)_{background}$  – отношение кларков n-го металла и реферируемого элемента в земной коре. В качестве реферируемого элемента часто рассматриваются алюминий, железо, марганец и т.д. (Loska et al., 1997), в наших расчетах мы использовали марганец в связи с большим количеством его измерений, проведенных в то же время и в том же месте, что и измерение концентраций других металлов. В таблице 10.22 приведены результаты расчетов для обоих периодов наблюдений.

**Таблица 10.22**  
**Величины фактора обогащения ДО северо-западной части Каспийского моря металлами**

Параметр	$EF_{Zn}$	$EF_{Cu}$	$EF_{Ni}$	$EF_{Pb}$	$EF_{Cd}$	$EF_{Hg}$
<b>1998-2003 гг.</b>						
Среднее	1,07	1,39	0,91	2,73	104,38	36,64
Диапазон	0,02-57,0	0-21,54	0-26,67	0-31,67	0-1674	0-1689
<b>2012-2014 гг.</b>						
Среднее	4,55	3,50	2,47	3,66	11,87	8,86
Диапазон	0,13-73,92	0,29-34,53	0,09-18,02	0,18-40,43	0,33-138,76	0,55-135,71

Согласно классификации (Nowrouzi, Pourkhabbaz, 2014) по величине EF выделяется 6 классов: I ( $EF < 1$ ) – обогащение отсутствует; II ( $EF = 1 \div 3$ ) – незначительное обогащение; III ( $EF = 3 \div 5$ ) – умеренное обогащение; IV ( $EF = 5 \div 10$ ) – относительно высокое обогащение; V ( $EF = 10 \div 25$ ) – высокое обогащение; VI ( $EF = 25 \div 50$ ) – очень высокое обогащение; VII ( $EF > 50$ ) – экстремально высокое обогащение.

Данные табл. 10.22 показывают, что осадки исследуемого района в 1998-2003 гг. отличались в среднем экстремально высоким обогащением кадмием и очень высоким обогащением ртутью. Для остальных металлов средние величины фактора обогащения не превышали 3, что соответствует незначительному уровню обогащения.

В период 2012-2014 гг. ситуация была несколько иной. Осадки характеризовались высоким уровнем обогащения кадмием, относительно высоким – ртути, средним – цинка, меди и свинца, незначительным – никеля.

В целом следует отметить, что для обоих периодов была характерна высокая пространственно-временная изменчивость величин этого показателя, которые варьировали от практически полного отсутствия

обогащения до его экстремально высокого уровня для кадмия, ртути, цинка, и до очень высокого уровня для меди и свинца. Наименьший уровень обогащения отмечался для никеля.

Индекс нагрузки загрязняющими веществами (PLI) рассчитывается по формуле (Tomlinson et al., 1980):

$$PLI = (CF_1 * CF_2 * \dots * CF_n)^{1/n}$$

где  $CF_n = C_n/B_n$  – фактор загрязнения, представляющий собой соотношение между концентрацией и кларком n-го металла.

Обычно для расчета этого индекса используются 4 или 5 металлов с наибольшими величинами фактора загрязнения (Tomlinson et al., 1980). По величине индекса выделяются следующие классы качества среды (Tomlinson et al., 1980): I ( $\approx 0$ ) – полное отсутствие загрязнения, II ( $\approx 1$ ) – фоновый уровень, III ( $> 1$ ) – прогрессирующее ухудшение качества среды. В наших расчетах использовались пять металлов (Zn, Cu, Pb, Cd, Hg), поскольку величины этого показателя для них были примерно одинаковы, в то время как для никеля – существенно ниже.

В таблице 10.23 приведены результаты расчета этого индекса для обоих периодов наблюдений.

**Таблица 10.23**

**Величины индекса PLI для донных отложений северо-западной части  
Каспийского моря**

Параметр	1998-2003 гг.	2012-2014 гг.	Класс (Tomlinson et al., 1980)
Среднее	0,39	0,40	II
Диапазон	0-1,26	0,1-1,22	I-III

Расчеты этого индекса подтверждают выводы, сделанные выше на основании других индексов, что донные отложения исследуемого района Каспийского моря лишь незначительно загрязнены этими металлами. Однако примерно в 5-10 % случаев отмечается уровень ухудшающегося качества среды. В целом же, можно сделать вывод о том, что исследуемая акватория характеризуется фоновым уровнем содержания металлов в донных отложениях.

Сорбционная емкость, и соответственно, аккумуляция металлов в ДО, как известно, существенно зависит от типа отложений. Тот факт, что пространственная изменчивость концентраций ТМ связана с особенностями гранулометрического состава ДО, подтверждается многими исследователями (Гордеев, 1983; Brook, Moore, 1988; Crecelius et al., 1991; Krungalz et al., 1992). При этом большинство исследователей отмечает, что концентрации металлов выше в наиболее мелкодисперсных

ГЛАВА 10. ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В МОРСКОЙ СРЕДЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ  
ЧАСТИ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

фракциях отложений (Холодов и др., 1979; Корж, 1991; Martincic et al., 1989; Saeki Kazutoshi et al., 1993). Исключение составляют ДО, обогащенные гидроксидами Fe и Mn, где высокие концентрации металлов, связанных с этими гидроксидами, могут быть обнаружены и в песчаных фракциях (Whitney, 1975).

Для осадков северо-западной части Каспийского моря эта закономерность не столь очевидна. Значимые корреляционные связи с пелитовыми фракциями в период 1998–2003 гг. получены для Fe, Mn и Cu (0,48, 0,52 и 0,4 соответственно, N=626,  $\alpha = 0,05$ ), в 2012-2014 гг. – только для Fe (0,42, N=481,  $\alpha = 0,05$ ). Остальные металлы статистически значимых зависимостей от гранулометрического состава осадков не имели. Объясняется это, по-видимому, как довольно низким содержанием тонкодисперсных фракций в отложениях (табл. 10.24 и 10.25), так и наличием специфических гидродинамических факторов, обеспечивающих частое и достаточно длительное взмучивание ДО, и соответственно постоянный обмен между водной толщей и ДО (Хрусталева и др., 1988).

**Таблица 10.24**  
**Содержание фракций донных отложений (%), 1998-2003 гг.**

Параметр	> 10 мм	10-5 мм	5-2 мм	2-1 мм	1-0,5 мм	0,5-0,25 мм	0,25-0,1 мм	0,1-0,05 мм	< 0,05 мм
Среднее	5,0	6,7	14,5	7,9	8,8	6,8	27,7	14,8	7,8
Диапазон	0-28	0-51,4	0-55,6	0-38,1	0,07-45,5	0,2-32,8	0,4-87,4	0,2-79,3	0,1-92,2
СКО	5,1	7,9	13,8	8,1	8,6	6,0	25,7	15,1	13,5

**Таблица 10.25**  
**Содержание фракций донных отложений (%), 2012-2014 гг.**

Параметр	> 1,6 мм	1,6-0,4 мм	0,4-0,1 мм	0,1-0,063 мм	< 0,063 мм
Среднее	16,3	16,8	25,7	11,9	29,5
Диапазон	0-94	0-87,8	0,04-88,1	0-76,7	0,02-99,9
СКО	21,4	18,4	24,7	14,2	36,6

Из таблиц 10.24-10.25 видно, что в среднем в ДО все определяемые фракции были представлены довольно равномерно, при этом наибольший процент в составе ДО приходится на мелкодисперсные фракции (0,5 мм и менее). Как правило, тонкие фракции пространственно распределены наиболее неравномерно по исследуемой акватории, они в основном тяготеют к мелководным прибрежным зонам, впадинам рельефа и островам (Каспийское море, 1989). Существенную площадь исследуемой

акватории занимают, как отмечалось в главе 9, песчаные и песчано-алевритовые осадки.

Корреляционные связи металлов между собой также невелики. Статистически значимыми при  $\alpha = 0,05$  в период 1998-2003 гг. ( $n = 626$ ) являются только корреляции между Ni и Cu (0,48), Ni и Zn (0,35), Mn и Cu (0,49) и Fe и Zn (0,39), в 2012-2014 гг. ( $n = 496$ ) – между Ni и Fe (0,43), Ni и Mn (0,37), Cu и Zn (0,37), Mn и Zn (0,38), Mn и Fe (0,49). Для других металлов не было обнаружено корреляционной зависимости, что было характерно и для водной толщи.

Кластерный анализ (метод одиночной связи) дал несколько другие результаты (рис. 10.23), позволив выявить тесные связи только между цинком, кадмием, свинцом, никелем и медью в период 1998-2003 гг., и между никелем и медью, ртутью и свинцом в 2012-2014 гг. Последняя пара, как правило, присутствует в выбуренных породах (Балаба, 2004).

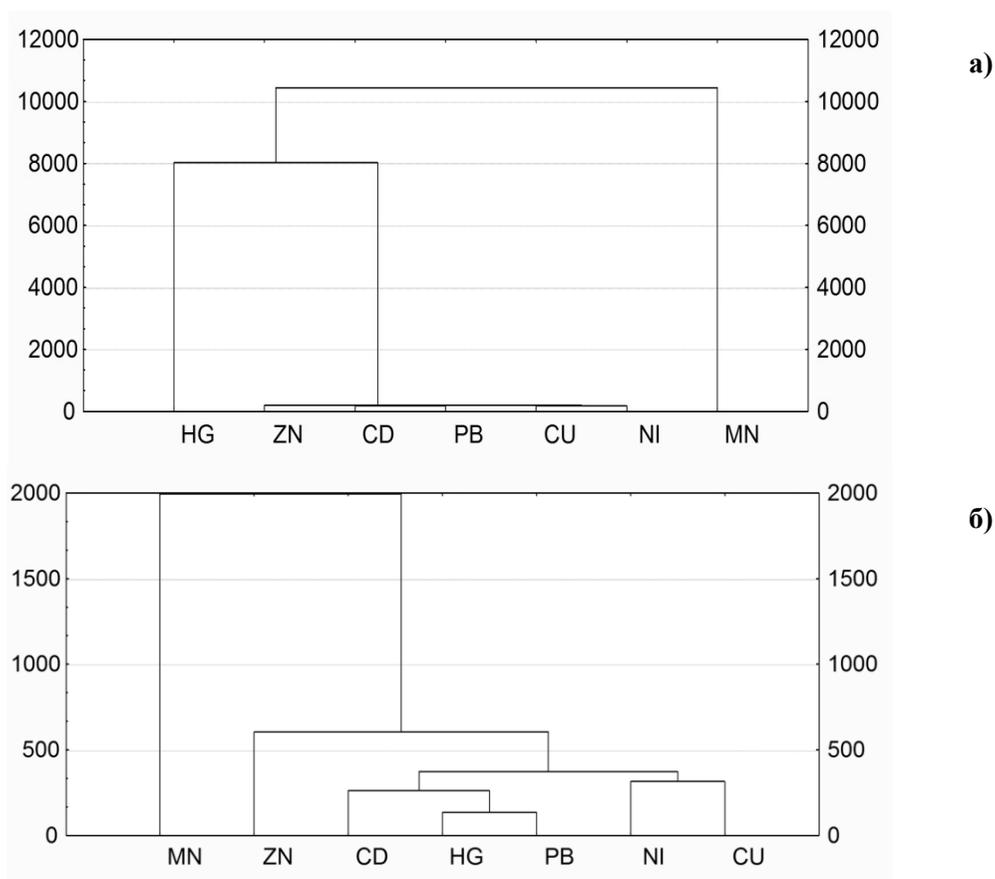


Рис. 10.23 Дендрограмма кластеризации ТМ: а) 1998-2003 гг.; б) 2012-2014 гг. (горизонтальные оси – мера расстояния связи)

Связь с марганцем у всех этих металлов слабая, но все же имеет место, а с железом – практически отсутствует, поскольку при проведении расчетов оно выделяется в отдельный кластер для обоих периодов.

В целом же отсутствие значимых связей между большинством металлов, по всей вероятности, свидетельствует о наличии различных источников их поступления на исследуемую акваторию и сложных разнонаправленных процессах в системе «вода – донные отложения». Как известно, пути обогащения донных осадков металлами не ограничиваются седиментацией взвесей и сорбцией металла на поверхности раздела «вода – дно». При фильтрации подземных вод через ДО в русло на окислительном барьере двухвалентные ионы железа и марганца переходят в состояние своих высших валентностей с образованием нерастворимых гидроксидов, захватывающих металлы при разгрузке подземных вод.

В Каспийском море такие зоны разгрузки подземных вод приурочены, в основном, к азербайджанскому побережью, области Мангышлакского полуострова и южной части моря (Брусиловский и др., 1973). Исследования И.С. Зекцера с соавторами (1994) показали, что роль грязевулканической деятельности в общем водном балансе Каспия невелика, однако ее влияние на химический состав морской воды и образование аномальных гидрохимических зон достаточно заметно. Вынос растворенных веществ грязевыми вулканами составляет от 2,8 до 9,3% суммарной величины поступления солей в Каспийское море с речным стоком.

## **ГЛАВА 11. УГЛЕВОДОРОДЫ В МОРСКОЙ СРЕДЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ КАСПИЙСКОГО МОРЯ**

### ***11.1 Углеводороды в воде северо-западной части Каспийского моря***

Углеводороды представляют собой одни из основных ЗВ, оказывающих большое влияние на качество морской среды Каспийского моря. Неблагоприятное воздействие углеводородов сказывается различными способами на организм человека, животный мир, водную растительность, физическое, химическое и биологическое состояние водоема. Входящие в состав нефтепродуктов низкомолекулярные алифатические, нафтеновые и особенно ароматические углеводороды оказывают токсическое и в некоторой степени наркотическое воздействие на организм, поражая сердечно-сосудистую и нервную системы. Наибольшую опасность представляют полициклические конденсированные углеводороды типа бенз(а)пирена, обладающие канцерогенными свойствами. Отрицательное влияние нефтепродуктов, особенно в концентрациях 0,001–10 мг/л, и присутствие их в виде пленки сказывается и на развитии высшей водной растительности и микрофитов (Никаноров, Страдомская, 2008). Основными источниками поступления УВ в Северный Каспий считаются речной сток, морской транспорт и нефтегазодобывающая промышленность (Курапов, 2006; Мехтиев, Гюль, 2006). Нефтедобыча на берегах Каспийского моря имеет богатую историю – первые нефтяные промыслы здесь появились еще в XIX веке. Несмотря на значительное усовершенствование методов добычи и транспортировки нефти, а также развитие природоохранных технологий, проблема нефтяного загрязнения Каспийского моря продолжает оставаться актуальной.

На берегах Северного Каспия и на его границе со Средним расположено несколько крупных портов. Грузооборот самого крупного казахстанского порта Актау, расположенного на восточном побережье Каспийского моря, за 2010 г. составил 12 млн. 814 тыс. т сухих и нефтеналивных грузов, а в 2011 г. – 12,1 млн. т. При этом общая перевалка нефти и нефтепродуктов составила 8 млн. 32 тыс. т, сухих грузов 4 млн. 72 тыс. т, из них перевалка металлопродукции – 2 млн 14 тыс. т, других грузов – 322 тыс. т, зерна – 303 тыс. т. Объем паромных перевозок составил 1 млн. 433 тыс. т (Информационный портал «ЛАДА», 2012).

В российских морских портах в 2011 г. было перегружено 9,4 млн. т грузов, из них сухогрузов – 4,9 млн. т, наливных – 4,5 млн. т (+10,2% к тому же периоду предыдущего года). Грузооборот порта Махачкала вырос

## ГЛАВА 11. УГЛЕВОДОРОДЫ В МОРСКОЙ СРЕДЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

на 11,2% до 4,9 млн. т, Астрахани – сократился на 9,8% до 4,1 млн. т, Оля – сократился на 48,9% до 0,5 млн. т. В январе–августе 2012 г. их грузооборот составил 7,1 млн. т (на 7,9% больше). И почти весь этот рост обеспечил порт Махачкала, переваливший 4,3 млн. т (+23,2% к 2011 г.). Грузооборот порта Астрахань продолжил снижаться, на этот раз – на 17,6% (Ассоциация морских торговых портов России, 2012). Как видим, морские транспортные перевозки на Северном Каспии постоянно растут, что приводит к повышению риска загрязнения углеводородами морских и прибрежных акваторий.

В незагрязненных нефтепродуктами водных объектах концентрация естественных УВ может колебаться в морских водах от 10 до 100 мкг/л и выше, в речных и озерных водах от 10 до 200 мкг/л, иногда достигая 1000–1500 мкг/л. Содержание естественных УВ определяется трофическим статусом водоема и в значительной мере зависит от биологической ситуации в водоеме (Никаноров, Страдомская, 2008). Согласно данным (Немировская, 2005), даже в прибрежных районах российских морей, наиболее подверженных загрязнению, концентрации растворенных УВ, превышающие 50 мкг/л (ПДК – предельно допустимая концентрация для нефтяных алифатических углеводородов) встречаются довольно редко. Хотя в отдельных случаях, организации Росгидромета, ответственные за мониторинг загрязнения морских вод, фиксировали значения >1000 мкг/л (Бухта Золотой Рог в Японском море; Таганрогский залив в Азовском море), как правило, в портовых акваториях. Северная часть Каспийского моря относится к прибрежным районам с высоким уровнем содержания УВ: средние концентрации УВ в воде составляют 70–200 мкг/л, максимальные – 250–1540 мкг/л (Лебедева, 2001).

В период 1998–2003 гг. в пробах воды, отобранных в северо-западной части Каспийского моря, концентрация нефтяных углеводородов изменялась в пределах: в поверхностном слое – от следовых количеств до 427 мкг/л при средней 41,3 мкг/л; в придонном слое – от следовых количеств до 371 мкг/л при средней 34,2 мкг/л (табл. 11.1).

**Таблица 11.1**  
**Статистические параметры распределения концентраций ОБ и УВ в воде северо-западной части Каспийского моря, 1998–2003 гг.**

Вещество	Среднее		СКО		Диапазон	
	пов	дно	пов	дно	пов	дно
ОБ, мг/л	9,99	9,63	3,63	2,73	0,94-26,26	1,42-20,44
УВ, мкг/л	41,3	34,2	64,62	56,47	след-427	след-371
%УВ от ОБ	0,59	0,41	–	–	0-19,6	0-4,0

В среднем, содержание УВ не превышало ПДК для рыбохозяйственных водоемов (50 мкг/л), хотя в отдельные съемки и на некоторых станциях их концентрации достигали 4 ПДК и выше.

Количество УВ составляло в среднем около 0,5% от общего содержания в воде органического вещества, варьируя от 0 до 19,6% в поверхностном слое, и от 0 до 4% – в придонном (табл. 11.1). Такой довольно высокий процент УВ может быть признаком свежего нефтяного загрязнения, хотя в литературе отмечаются случаи, когда в местах скопления водорослей или в период их цветения наблюдается увеличение количества УВ, приводящее к имитации загрязнения морской воды нефтью (Кленкин и др., 2010).

Подобное явление существования зон мелко- и крупномасштабных флуктуаций, превышающих фоновые значения более чем в пять–шесть раз, имеет место быть (Немировская, 2008). Оно может наблюдаться во многих морских акваториях, включая как открытые океанские воды (Саргассово море) и окраинные моря (Норвежское море), так и внутренние моря (Балтийское, Черное).

Следует отметить, что в рассматриваемый период общее содержание ОВ в воде (табл. 11.1), оцениваемое по сумме взвешенного и растворенного вещества, в среднем было ниже приводимого в литературе – 16,5 мг/л (Пахомова, Затучная, 1966). Органика присутствовала в водах северного Каспия в основном в растворенном виде: взвешенное ОВ составляло в среднем всего около 18% от его общей величины.

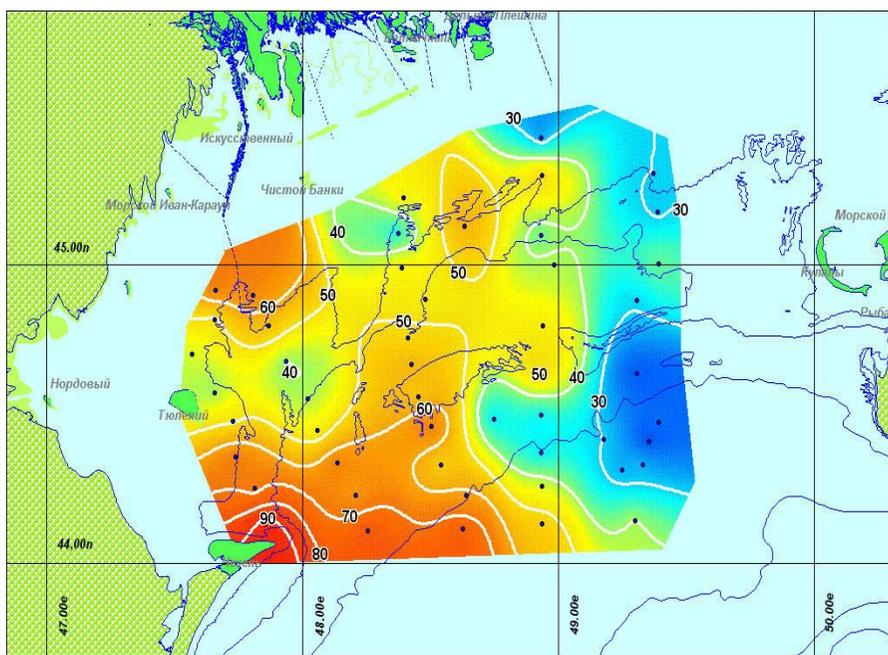
Помимо выноса ОВ с речным стоком, в воды Северного Каспия, отличающегося повышенной биопродуктивностью, поступает значительное количество автохтонной органики. Величины первичной продукции здесь в среднем составляют 1,16–3,38 гСО<sub>2</sub>/м<sup>2</sup> в сутки в зависимости от сезона года, и баланс ОВ практически всегда положителен (Экологические мониторинговые исследования..., 2007).

Как правило, повышенные концентрации УВ отмечались в северной и западной части исследуемой акватории, прилегающим к мелководным распресненным водам и так называемой «волжской струе» – продолжению Волго-Каспийского канала в глубоководной зоне Северного Каспия (рис. 11.1).

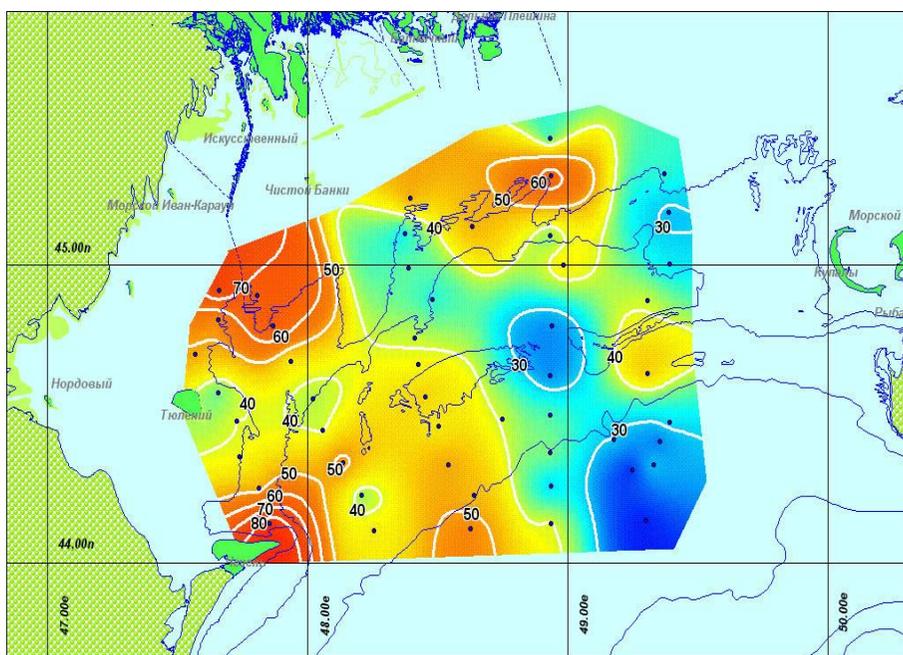
Такое распределение указывает на устойчивое поступление значительной части УВ с волжским стоком. Этому способствуют и преобладающие ветровые и стоковые течения, характерные для северной части моря (рис. 9.3).

Наибольшие концентрации УВ были зафиксированы в 2003 г., как в воде, так и в процентном отношении к содержанию ОВ (табл. 11.2).

## ГЛАВА 11. УГЛЕВОДОРОДЫ В МОРСКОЙ СРЕДЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ КАСПИЙСКОГО МОРЯ



а)



б)

Рис. 11.1 Пространственное распределение содержания УВ в воде (мкг/л), осредненного за период 1998-2003 г. (а – поверхностный слой, б – придонный)

ГЛАВА 11. УГЛЕВОДОРОДЫ В МОРСКОЙ СРЕДЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ  
КАСПИЙСКОГО МОРЯ

Таблица 11.2  
Межгодовая динамика содержания ОБ и УВ в воде Северного Каспия,  
1998–2003 гг.

Параметр	ОБ, мг/л		УВ, мкг/л		%УВ от ОБ	
	пов.	дно	пов.	дно	пов.	дно
<b>1998</b>						
среднее	8,6	7,7	25,8	35,2	0,23	0,35
СКО	0,9	1,1	36,3	54,6	-	-
диапазон	6,7-10,4	5,3-9,9	10,1-192,8	10,0-245,3	0-2,48	0-3,28
<b>1999</b>						
среднее	8,4	7,6	12,8	14,9	0,16	0,19
СКО	0,8	0,7	12,8	21,1	-	-
диапазон	6,9-10,4	5,3-9,4	след-53,3	след-171	0-0,62	0-2,16
<b>2000</b>						
среднее	11,0	11,0	30,1	30,9	0,29	0,30
СКО	1,7	1,6	51,6	44,9	-	-
диапазон	7,3-14,7	7,2-14,3	след-301	след-347	0-2,37	0-2,76
<b>2001</b>						
среднее	10,6	11,3	37,5	20,0	0,34	0,19
СКО	2,0	1,7	62,6	58,0	-	-
диапазон	6,1-15,8	7,5-17,3	след-336	след-371	0-2,73	0-3,34
<b>2002</b>						
среднее	12,4	10,5	57,5	51,6	0,69	0,58
СКО	5,3	3,1	63,4	62,2	-	-
диапазон	3,2-26,3	4,2-20,4	след-320	след-232	0-6,58	0-3,09
<b>2003</b>						
среднее	5,4	6,0	88,6	65,9	2,20	1,14
СКО	2,4	2,2	98,9	71,9	-	-
диапазон	0,9-12,4	1,4-11,6	след-427	след-365	0-19,57	0-4,02

Максимальные концентрации УВ в 2003 г. достигали 427 мкг/л (8,5 ПДК) в поверхностном и 365 мкг/л (7,3 ПДК) в придонном горизонтах. Эти величины были сопоставимы с теми, что наблюдались в период наибольшего загрязнения этого района – 80–90 гг. XX века. Даже средние концентрации УВ в 2003 г. превышали ПДК, составляя 88,6 мкг/л для поверхностного горизонта и 65,9 мкг/л для придонного.

Пространственное распределение УВ в этом году было наиболее неоднородным (СКО в поверхностном слое достигало почти 99 мкг/л, в придонном – около 72 мкг/л) за весь шестилетний период наблюдений, что свидетельствует о значительном вкладе местных факторов в загрязнение этими веществами.

## ГЛАВА 11. УГЛЕВОДОРОДЫ В МОРСКОЙ СРЕДЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

Если посмотреть на процентное соотношение УВ и органики, то можно увидеть, что оно было довольно стабильным, в среднем составляя менее 1%, с максимумами 2–3%, и только в 2003 г. среднее превысило 1%, а максимум в поверхностном слое достигал 19,5%, в придонном – 4%.

Все это позволяет говорить о повышенном уровне нефтяного загрязнения в 2003 г., причем в наибольшей степени оно было характерно для поверхностного слоя.

На рис. 11.2 показано, как изменялись средние величины ОВ и УВ в воде за период 1998–2003 гг.

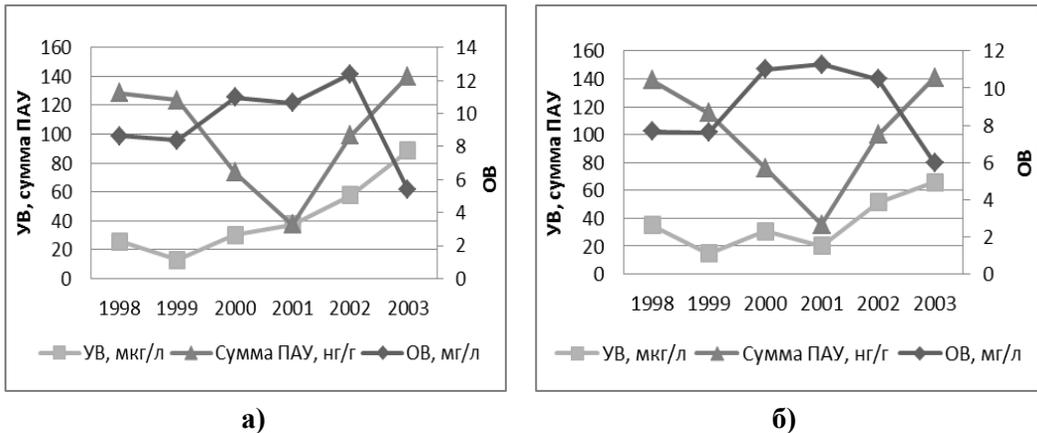


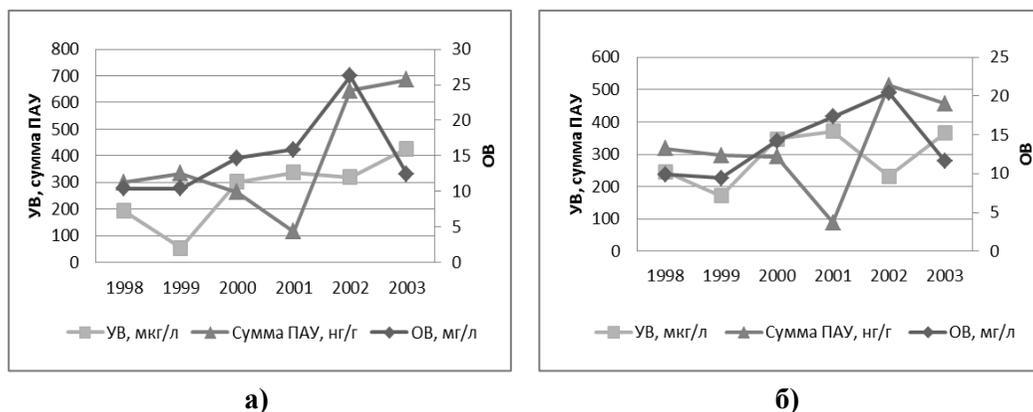
Рис. 11.2 Среднее содержание УВ (мкг/л), ОВ (мг/л) и суммы ПАУ (нг/л) в воде, 1998–2003 гг. (а – поверхностный слой, б – придонный)

Как видно из рис. 11.2, в этот период содержание УВ в среднем устойчиво росло как в поверхностном, так и в придонном горизонтах, в то время как содержание ОВ было довольно стабильным, и достигло наименьшей величины именно в 2003 г.

Можно отметить, что средние концентрации органики и УВ в воде имеют похожие тренды (для обоих горизонтов): при возрастании количества ОВ в воде увеличивается и содержание углеводородов, и наоборот. Эта тенденция нарушается после 2002 г., когда отмечается обратная картина, особенно характерная для поверхностного слоя – на фоне снижающегося содержания органики количество углеводородов растет.

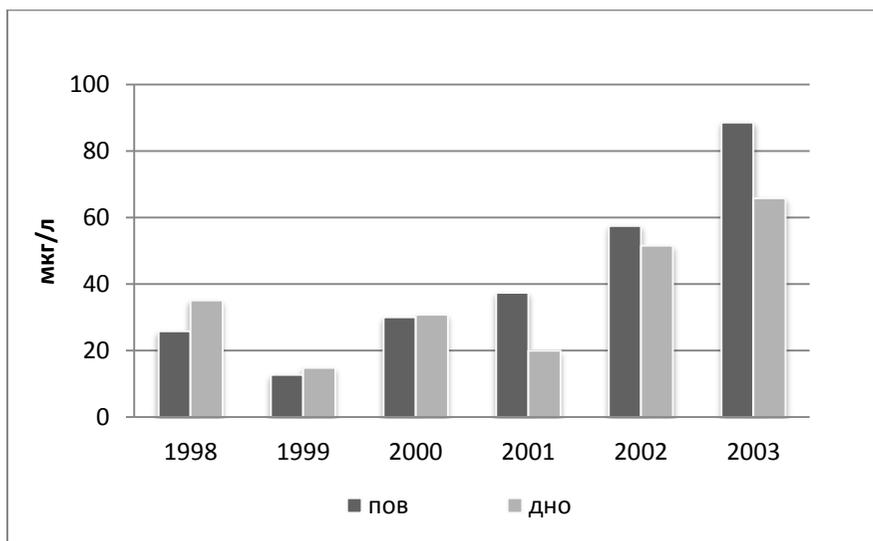
Более выраженной эта тенденция выглядит при анализе максимальных концентраций УВ (рис. 11.3). Здесь изменение тренда заметно для обоих горизонтов уже в 2002 г.

## ГЛАВА 11. УГЛЕВОДОРОДЫ В МОРСКОЙ СРЕДЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ КАСПИЙСКОГО МОРЯ



**Рис. 11.3** Максимальные концентрации УВ (мкг/л), ОБ (мг/л) и суммы ПАУ (нг/л) в воде, 1998–2003 гг. (а – поверхностный слой, б – придонный)

В целом, различия в концентрациях УВ в поверхностном и придонном горизонтах в отдельные годы были довольно существенными (рис. 11.4).



**Рис. 11.4** Динамика среднего содержания УВ (мкг/л) в воде, 1998–2003 гг.

Особенно заметными эти различия были в 1998, 2001 и 2003 гг., но если в 1998 г. поверхностные концентрации УВ были примерно в 1,5 раза ниже придонных, то позднее эта картина меняется: поверхностный горизонт становится более загрязненным УВ по сравнению с придонным (табл. 11.3).

Таблица 11.3

Соотношение концентраций органических веществ и углеводородов в поверхностном горизонте к их концентрациям в придонном, 1998–2003 гг.

Вещество	1998	1999	2000	2001	2002	2003
ОВ	1,12	1,10	1,00	0,95	1,18	0,90
УВ	0,73	0,86	0,98	1,87	1,12	1,35

Этот факт, при учете роста содержания УВ в воде в целом, по всей вероятности, говорит о появлении дополнительных источников поступления УВ именно в поверхностные слои воды данного района исследуемый период, хотя определить происхождение этого (или этих) источников – природное или антропогенное – сложно. При этом, повторимся, органическое вещество в воде имело достаточно равномерное вертикальное распределение.

В 2012-2014 гг. концентрации ОВ в воде не определялись, а содержание УВ менялось от следов до 220 мкг/л в поверхностном слое и до 240 мкг/л в придонном, в среднем превышая ПДК в 1,2 р. (табл. 11.4).

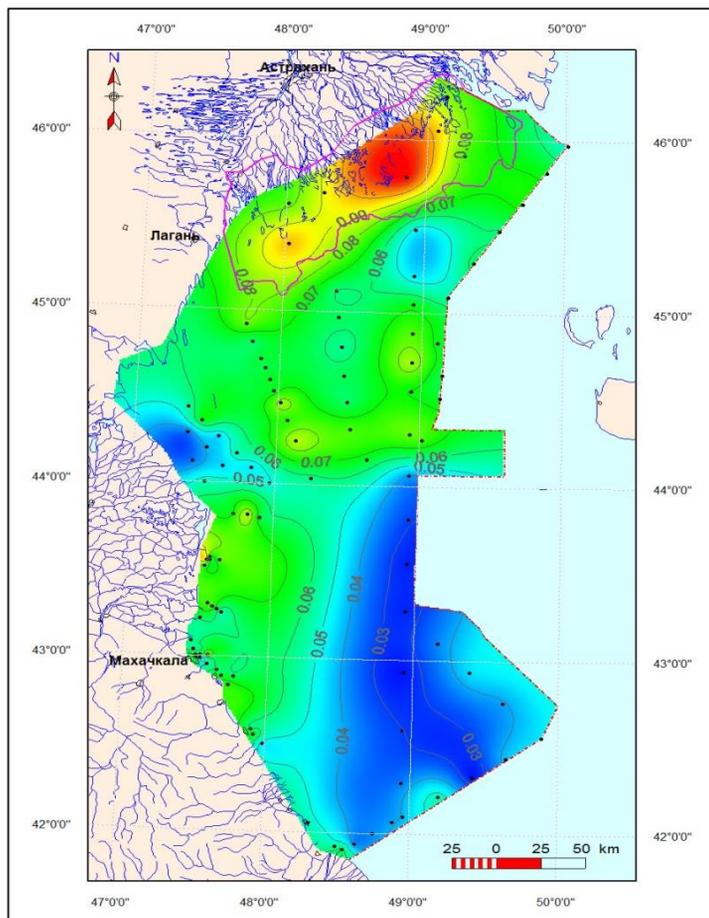
Таблица 11.4

Статистические параметры распределения концентраций УВ в воде северо-западной части Каспийского моря, 2012–2014 гг.

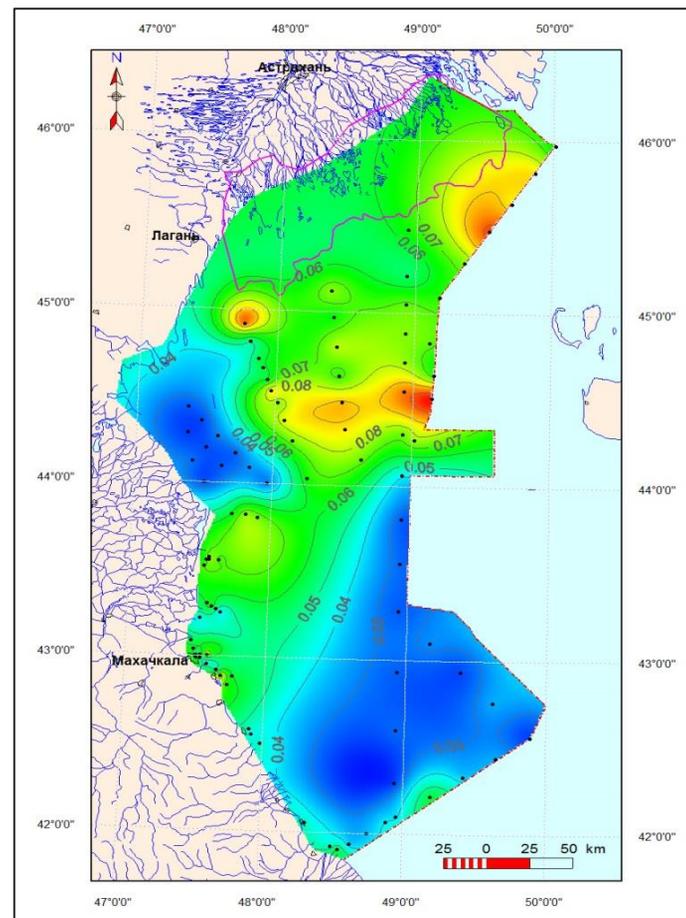
Вещество	Среднее		СКО		Диапазон	
	пов	дно	пов	дно	пов	дно
УВ, мкг/л	61,5	59	38,5	40,8	след-220	след-240

В поверхностном слое воды максимум содержания УВ в среднем за период 2012-2014 гг. отмечался в мелководной зоне устьевых взморья Волги, повторяя тенденции, выявленные в 1998-2003 гг., что характеризует поступление УВ в море с речным стоком (рис. 11.5). Однако в придонном горизонте максимальные концентрации в основном отмечались на восточной границе российского и казахстанского секторов недропользования, что может свидетельствовать о трансграничном загрязнении вод. Кроме того, повышенные величины концентраций УВ были характерны для прибрежных вод Дагестанского побережья, вблизи Махачкалы и устьев Терека и Сулака (рис. 11.5).

Наибольшие средние концентрации УВ были зафиксированы в 2012 г., как в поверхностном, так и в придонном горизонтах (табл. 11.5). В этом же году в придонном слое отмечался максимальное значение концентрации УВ за весь этот период (240 мкг/л или 4,8 ПДК). Максимум в поверхностном слое был отмечен в 2013 г. В 2014 г. содержание УВ в обоих горизонтах в среднем существенно снизилось.



а)



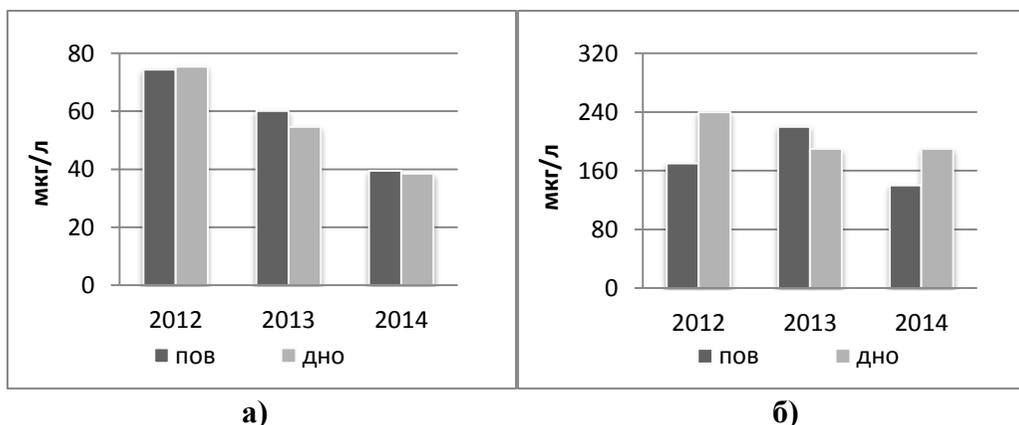
б)

Рис. 11.5 Пространственное распределение содержания УВ в воде (мкг/л), осредненного за период 2012-2014 г. (а – поверхностный слой, б – придонный)

**Таблица 11.5**  
**Межгодовая динамика содержания УВ (мкг/л) в воде Северного Каспия, 2012–2014 гг.**

Период	2012		2013		2014	
	пов.	дно	пов.	дно	пов.	дно
Среднее	74,4	75,4	60,2	54,7	39,5	38,5
СКО	34,7	39,7	40,3	38,4	30,0	37,0
Диапазон	след-170	след-240	след-220	след-190	7,4-140	7,9-190

В этот период отмечалась общая тенденция к снижению средних и максимальных концентраций УВ в воде как на поверхности, так и у дна к 2014 г. (рис. 11.6).



**Рис. 11.6** Динамика средних (а) и максимальных (б) величин содержания УВ в воде (мкг/л), 2012-2014 гг.

Расчет средних величин соотношения концентраций УВ в поверхностном и придонном горизонтах показал незначительность их различий (табл. 11.6).

**Таблица 11.6**  
**Соотношение концентраций УВ в поверхностном горизонте к их концентрациям в придонном, 2012–2014 гг.**

Вещество	2012	2013	2014
УВ	1,07	1,19	1,15

Данные таблиц 11.4 и 11.5 при сравнении с данными, полученными в 1998-2003 гг. (см. табл. 11.1 и 11.2), показывают снижение максимальных концентраций углеводородов в воде к настоящему времени, хотя средний фон, наоборот, повысился и превышал ПДК в течение 2012 и 2013 гг.

В целом, содержание УВ в водах Северного Каспия в 1998–2014 гг. соответствует уровню средне-загрязненных акваторий. Например, в водах Балтийского моря в районе Клайпеды фоновыми считаются концентрации УВ 50–100 мкг/л (Немировская, 2008), в водах Геленджикской бухты – концентрации УВ составляют около 100 мкг/л, у побережья Новороссийска и Адлера – варьируют в пределах 10–80 мкг/л (Техногенное загрязнение..., 1996; Ежегодник..., 2010).

Концентрации УВ в этой части Каспийского моря в данный период времени были ниже, чем концентрации в морской воде бухты Яньпу в Китае (23,8-508 мкг/л) (Li et al., 2015), но выше, чем в воде реки Шат Аль-Араб в Ираке (5,18-37,59 мкг/л) (Al-Nejufe et al., 2015) и в воде водотоков нигерийских нефтяных месторождений (14-24 мкг/л) (Ololade et al., 2009).

Следует отметить значительное улучшение качества вод Северного Каспия по этому компоненту по сравнению с 80-ми гг. прошлого века, когда в его водах отмечались концентрации УВ, превышающие ПДК в несколько раз: среднегодовое содержание УВ в водах Северного Каспия в 1985–1990 гг. составляло 70–210 мкг/л (Леонов и др., 2011). По данным Росгидромета, в период наблюдений 1978–1992 гг. среднее содержание УВ в водах Северного Каспия отмечалось на уровне 160 мкг/л, всего Каспийского моря – 120 мкг/л, и особенно высоким было в районе Бакинской бухты – 700 мкг/л (Мехтиев, Гюль, 2006).

Как и в случае с суммарными углеводородами, образование и поступление в воду полициклических ароматических углеводородов могут быть связаны как с природными, так и антропогенными источниками. В период 1998–2003 гг. суммарное содержание ПАУ в поверхностном слое воды на исследуемой акватории изменялось от 1,1 до 686 нг/л при среднем за период – 90 нг/л, в придонном слое – менялось от 2,1 до 513 нг/л при среднем 88,7 нг/л (табл. 11.7).

Наибольшими концентрациями среди идентифицированных ПАУ отличались нафталин (масштаб изменчивости – от следовых величин до 621 нг/л на поверхности при средней 38,99 нг/л до 309 нг/л у дна при средней 38,7 нг/л), 2-метилнафталин (масштаб изменчивости – от следовых величин до 173 нг/л на поверхности при средней 16,2 мкг/л и 176 нг/л у дна при средней 15,3 мкг/л), фенантрен (масштаб изменчивости – от следовых величин до 79,2 нг/л на поверхности при средней 17,1 мкг/л и от следов до 88,9 нг/л у дна при средней 16,6 мкг/л).

Концентрации нормируемого в России бенз/а/пирена за весь период не превышали ПДК (5 нг/л), варьируя от следовых значений до 2,7 нг/л в поверхностном слое и 2 нг/л в придонном (средние соответственно – 0,12 и 0,11 мкг/л).

ГЛАВА 11. УГЛЕВОДОРОДЫ В МОРСКОЙ СРЕДЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ  
КАСПИЙСКОГО МОРЯ

**Таблица 11.7**  
**Статистические параметры содержания ПАУ (нг/л) в воде, 1998–2003 гг.**

Вещество	Среднее		СКО		Диапазон	
	пов	дно	пов	дно	пов	дно
Нафталин	38,99	38,7	57,32	44,89	след-621	след-309
Бифенил	7,43	7,3	10,01	9,52	след-47,5	след-49,4
2-метилнафталин	16,2	15,3	22,01	19,02	след-173	след-176
2,6-диметилнафталин	1,4	1,3	2,43	2,44	след-13	след-21
Флуорен	3,5	3,3	4,51	3,98	след-34,4	след-27,6
Фенантрен	17,1	16,6	17,37	17,69	след-79,2	след-88,9
Антрацен	1,1	1,06	1,49	1,55	след-7,6	след-8,9
Флуорантен	1,96	1,86	1,91	1,86	след-8,4	след-9,6
Пирен	2,19	1,89	4,70	2,44	след-76	след-15
Бенз(а)антрацен	0,41	0,44	0,61	0,68	след-3,3	след-4,6
Хризен	0,48	0,52	0,72	0,9	след-6,1	след-7,3
Бенз(б)флуорантен	0,25	0,25	0,33	0,33	след-2,1	след-2,3
Бенз(к)флуорантен	0,19	0,21	0,25	0,25	след-1,4	след-1,6
Бенз(а)пирен	0,12	0,11	0,33	0,29	след-2,7	след-2,0
<b>Сумма ПАУ</b>	<b>90</b>	<b>88,7</b>	<b>84,7</b>	<b>72,5</b>	<b>1,1-686</b>	<b>2,1-513</b>

В 2012-2013 гг. определение содержания ПАУ проводились только в придонном слое воды (в 2014 г. такие измерения в воде вообще не проводились). Суммарные концентрации ПАУ варьировали от следовых до 321 нг/л, при этом были значительно ниже отмеченных в 1998-2003 гг. (1,1-686 нг/л) (табл. 11.8).

**Таблица 11.8**  
**Статистические параметры содержания ПАУ (нг/л) в воде, 2012-2013 гг.**

Вещество	Среднее	СКО	Диапазон
Нафталин	27,9	37,1	след-140
Сумма 1-и 2-метилнафталинов	37,2	86,6	след-28
Аценафтилен	2,1	2,97	след-11
Аценафтен	3,3	7,92	след-32
Флуорен	0,303	1,13	след-7
Фенантрен	0,132	0,577	след-5
Антрацен	0,066	0,577	след-5
Флуорантен	0,092	0,808	след-7
Пирен	0,079	0,693	след-6
Бензо(а)антрацен	1,197	2,835	след-10
Хризен	0,434	1,662	след-7
Перилен	0,008	0,007	след-6
<b>Сумма ПАУ</b>	<b>72,9</b>	<b>89,3</b>	<b>321</b>
ПАУ от УВ, %	1,03	3,34	16,05

В составе ПАУ также преобладали нафталин и его алкилированные гомологи (метилнафталины). Концентрации других полиаренов, в том числе нормируемого бенз(а)пирена, в большинстве отобранных проб воды не превышали пределов обнаружения аналитического метода. Поскольку сырая нефть содержит нафталин и полиарены его группы, которые быстрее всего разлагаются в морской среде, их присутствие на исследуемой акватории может свидетельствовать о наличии источника свежего нефтяного загрязнения (Немировская и др., 2014; Tolosa et al., 2004).

Суммарные концентрации ПАУ, полученные в 1998-2013 гг., были заметно выше, чем концентрации, наблюдавшиеся в воде реки Шат Аль-Араб (5,81 – 47,96 нг/л) (Al-Nejūje et al., 2015), ниже, чем концентрации ПАУ в воде бухты Яньпу (582,8-2208,3 нг/л) (Li et al., 2015) и Александрийского побережья в Египте (2,21-677,25 нг/л) (Shreadah et al., 2013), при этом сравнимы с концентрациями, отмеченными в прибрежных водах Сямынь в Китае (49,29-279,42 нг/л) (Ya et al., 2015). В незагрязненных водах моря Герлаха в Антарктике Стортини с соавторами (2009) наблюдали суммарное содержание ПАУ в пределах 5,27-9,43 нг/л, что в несколько раз ниже, чем на исследуемой акватории.

Как известно, в поверхностных водоемах, особенно расположенных вблизи крупных промышленных объектов или нагруженных автотрасс, концентрации ПАУ часто имеют довольно высокие значения (Петрова и др., 2009; Ровинский и др., 1988). Например, в некоторых водоемах США содержание бенз(а)пирена доходило до 80 нг/л, в озерах Германии – до 25 нг/л. Фоновой концентрацией бенз(а)пирена в поверхностных водах России считается 10–11 нг/л (Майстренко, Клюев, 2004).

Из входящих в группу шести приоритетных ПАУ для поверхностных вод (Майстренко, Клюев, 2004), который включает бенз(а)пирен, флуорантен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(г,у,і)перилен и индено(1,2,3-сд)пирен, в 1998–2003 гг. были идентифицированы только четыре первых ПАУ, и в небольших количествах.

В 2012–2013 гг. только флуорантен был обнаружен на некоторых станциях, остальные пять приоритетных ПАУ из приведенного списка на всей исследуемой акватории также имели концентрации в воде ниже порога обнаружения аналитического метода.

Установлено, что если концентрация вышеупомянутых шести приоритетных ПАУ в воде не выше 40 нг/л, то данный водоем мало загрязнен. В нашем случае, сумма концентраций этих приоритетных ПАУ значительно ниже 40 нг/л для обоих периодов наблюдений, а концентрации бенз(а)пирена – в несколько раз ниже принятых за фоновые

и ниже ПДК. Следовательно, акваторию западной части Северного Каспия можно считать незагрязненной полиаренами.

Хотя поступление, например, бенз(а)пирена на акваторию Северного Каспия с атмосферными выпадениями, оцененное в ходе выполнения международной программы ЕМЕР, составляет от 1 до 5 г/км<sup>2</sup> в год в зависимости от района (ЕМЕР, 2009). При этом основными источниками этого полиарена стали Азербайджан и Украина, с территории которых он был «доставлен» трансграничным переносом атмосферных масс.

Для сравнения, на остальной части Каспийского моря оценка поступления бенз(а)пирена с атмосферными осадками колеблется от 0,6 до 1 г/км<sup>2</sup> в год для средней части моря и от 0,2 до 0,6 – в южной с максимумами свыше 5 г/км<sup>2</sup> в год в прибрежных районах, а в некоторых районах Черного моря его величина превышала 10 г/км<sup>2</sup> в год (ЕМЕР, 2009).

Анализ межгодовой изменчивости распределения суммарного содержания ПАУ в период 1998–2003 гг. (табл. 11.9) показывает, что наибольшие средние концентрации отмечались в 1998 и 2003 гг., в то время как максимум содержания ПАУ приходится на 2003 г. (686 нг/л для поверхностного слоя). В среднем концентрации ПАУ в период 1998–2003 гг. в поверхностном и придонном слоях различались незначительно (рис. 11.7).

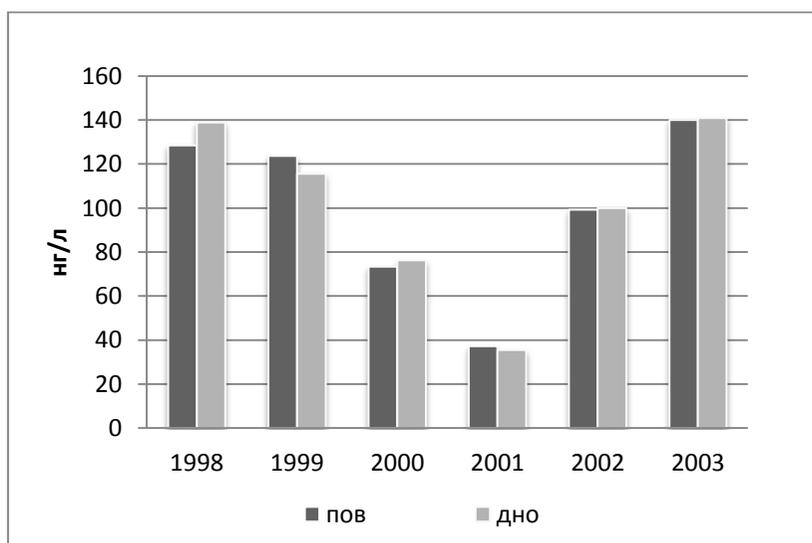


Рис. 11.7 Среднее содержание суммы ПАУ в воде (нг/л) в период 1998–2003 гг.

Таблица 11.9

Среднегодовые значения концентраций ПАУ (нг/л) для поверхностного и придонного слоев воды, 1998-2003 гг.

Параметр	Нафталин	Бифенил	2-метил нафталин	2,6-димер- тилна- фталин	Флуорен	Фенан- трен	Антрацен	Флуо- рантен	Пирен	Бенз(а) антрацен	Хризен	Бенз(б) флуо- рантен	Бенз(к) флуо- рантен	Бенз(а) пирен	Сумма ПАУ
<b>1998</b>															
пов.	40,3	11,4	16,2	5,6	3,2	37,6	2,8	4,2	6,3	0,4	0,02	0,2	0,1	0,1	<b>128,4</b>
дно	50,5	12,4	17,1	6,7	3,1	36,0	2,6	4,4	4,7	0,5	0,5	0,2	0,1	0,1	<b>138,9</b>
<b>1999</b>															
пов.	31,5	16,7	18,5	3,6	4,6	36,9	2,6	3,1	4,2	0,8	след	0,4	след	0,3	<b>123,6</b>
дно	30,6	14,4	15,4	2,9	4,6	35,8	2,7	3,1	4,2	0,7	0,2	0,4	0,3	0,3	<b>115,5</b>
<b>2000</b>															
пов.	29,5	2,8	9,4	1,2	4,0	19,0	1,6	1,8	2,26	0,4	0,4	0,4	0,3	0,2	<b>73,3</b>
дно	31,1	2,4	9,3	0,9	3,9	20,82	1,7	1,9	2,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,2	<b>76,2</b>
<b>2001</b>															
пов.	18,6	5,9	4,2	0,8	0,6	2,8	0,2	1,8	0,9	0,5	0,5	0,3	0,1	след	<b>37,2</b>
дно	16,9	7,4	3,8	0,8	0,6	2,2	0,1	1,2	0,7	0,7	0,5	0,3	0,2	след	<b>35,4</b>
<b>2002</b>															
пов.	45,5	6,1	27,9	след	3,9	12,1	0,3	1,3	1,2	след	0,8	0,1	0,2	след	<b>99,2</b>
дно	46,7	6,9	27,0	след	3,9	11,5	0,4	1,4	1,1	след	0,9	0,1	0,2	след	<b>100</b>
<b>2003</b>															
пов.	101,7	4,9	28,7	1,8	6,2	13,2	1,5	1,1	2,2	0,4	0,6	след	след	след	<b>147,7</b>
дно	90,9	2,5	27,8	след	5,1	12,8	0,1	0,8	0,2	0,3	0,5	0,1	0,04	след	<b>140,8</b>

## ГЛАВА 11. УГЛЕВОДОРОДЫ В МОРСКОЙ СРЕДЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

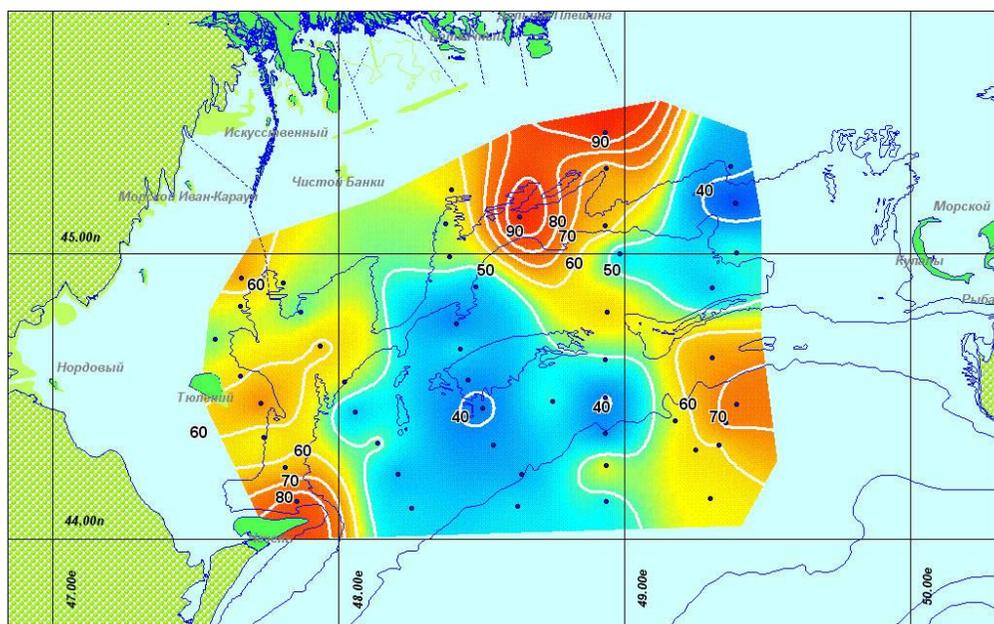
В период 2012–2014 гг. концентрации большинства ПАУ в воде не превышали порога обнаружения (табл. 11.10). Устойчиво на протяжении двух лет определялось лишь присутствие нафталина и его алкилированных гомологов (метилнафталинов). Наибольшая средняя величина суммы ПАУ (93,14 нг/л) отмечалась в 2012 г. Остальные ПАУ присутствовали в водах исследуемой акватории, как уже указывалось выше, в минимальных количествах.

**Таблица 11.10**  
**Среднегодовые значения концентраций ПАУ (нг/л) в воде, 2012-2013 гг.**

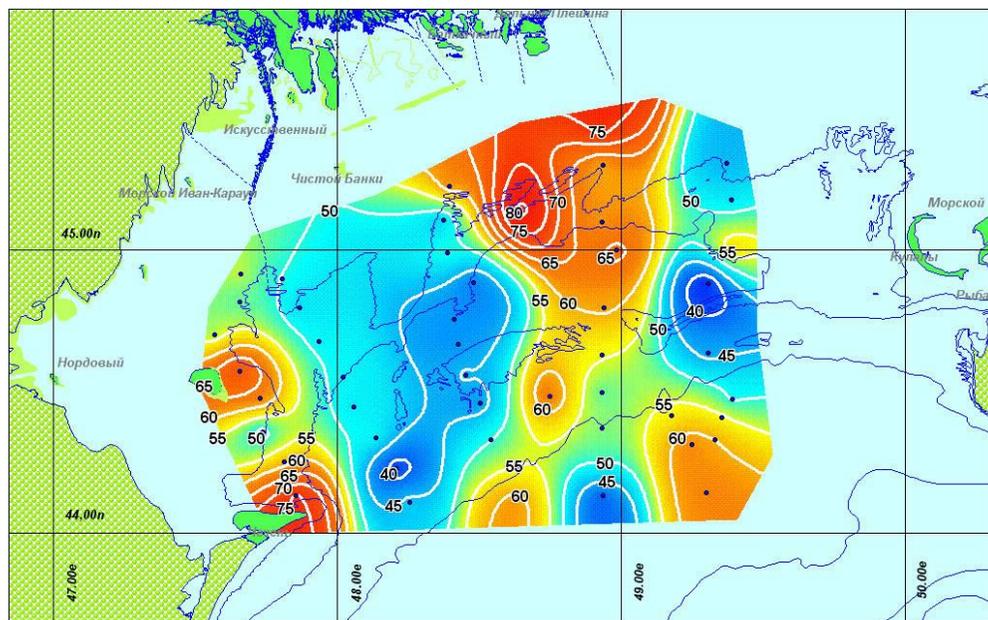
Вещество	2012	2013
Нафталин	75,7	23
Сумма 1- и 2-метилнафталинов	71,4	40,3
Аценафтилен	1,57	2,19
Аценафтен	0,71	3,55
Флуорен	2,57	0,072
Фенантрен	1,429	след
Антрацен	0,714	след
Флуорантен	1,0	след
Пирен	0,857	след
Бензо(а)антрацен	1,429	1,174
Хризен	след	0,478
Бензо(b+j)флуорантен	след	след
Бензо(к)флуорантен	след	след
Бензо(е)пирен	след	след
Бензо(а)пирен	след	след
Перилен	след	0,009
Индено(1,2,3-сd)пирен	след	след
Дибензо(а,h)антрацен	след	след
Бензо(g,h,i)перилен	след	след
<b>Сумма ПАУ</b>	<b>93,14</b>	<b>70,88</b>

Пространственное распределение концентраций некоторых ПАУ в воде, осредненных за период 1998–2003 гг., показано на рис. 11.8 и 11.9. Из рисунков видно, что максимумы концентраций нафталина в этот период были приурочены к выходам основных судоходных рукавов Волги: в западном секторе – р. Бахтемира и в восточном – р. Бузана. Вполне вероятно, что большая часть этого полиарена приносится на исследуемую акваторию с речными водами. Совершенно другая картина наблюдалась для пирена и бенз(а)пирена. Они, в основном, концентрировались в южной части акватории, причем в поверхностном слое их наибольшие концентрации отмечаются в юго-восточном ее секторе, а в придонном – в юго-западном.

## ГЛАВА 11. УГЛЕВОДОДЫ В МОРСКОЙ СРЕДЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ КАСПИЙСКОГО МОРЯ



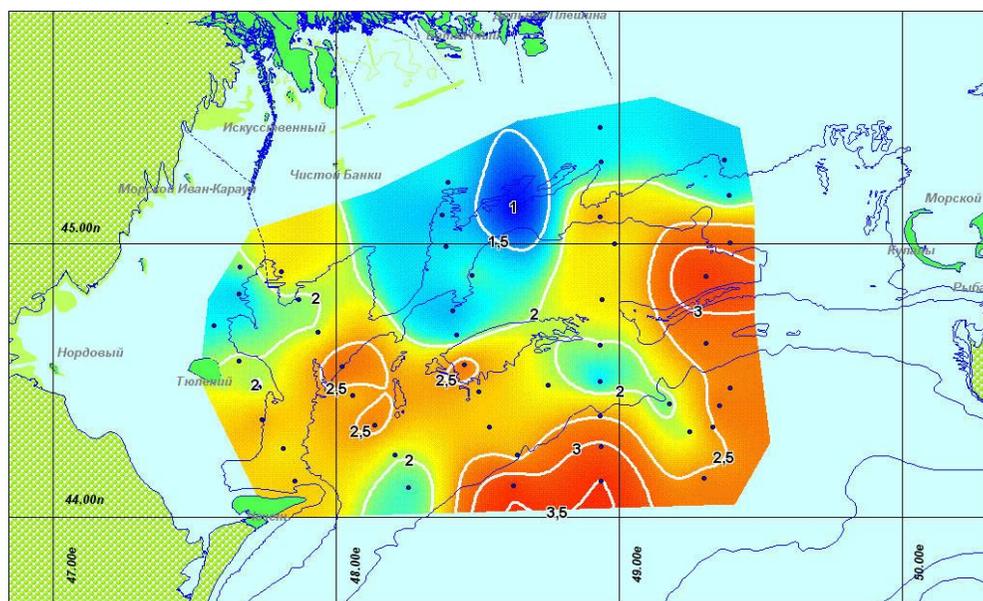
а)



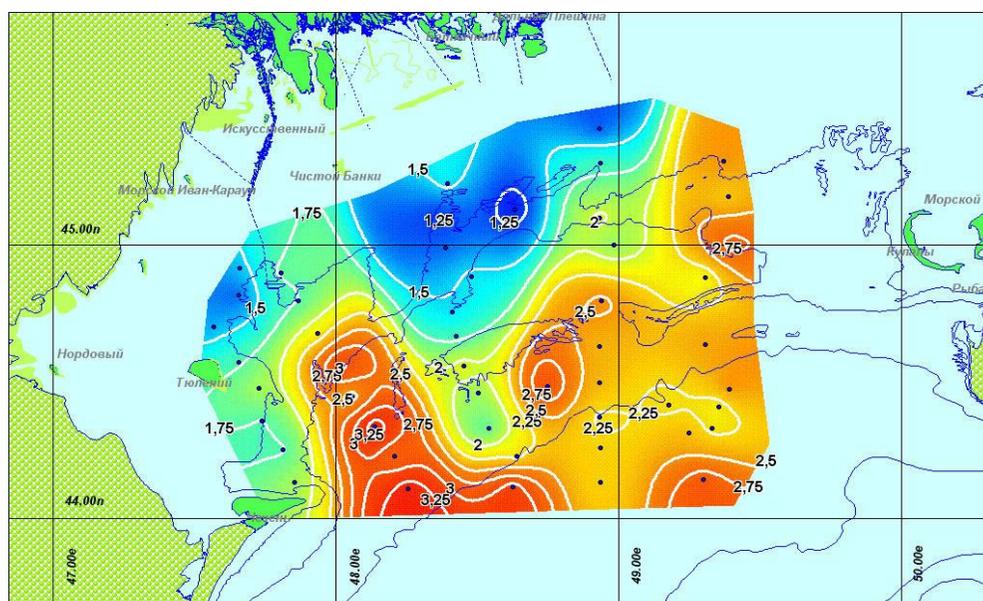
б)

Рис. 11.8 Пространственное распределение содержания нафталина в воде (нг/л), осредненного за период 1998-2003 г. (а – поверхностный слой, б – придонный)

## ГЛАВА 11. УГЛЕВОДОРОДЫ В МОРСКОЙ СРЕДЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ КАСПИЙСКОГО МОРЯ



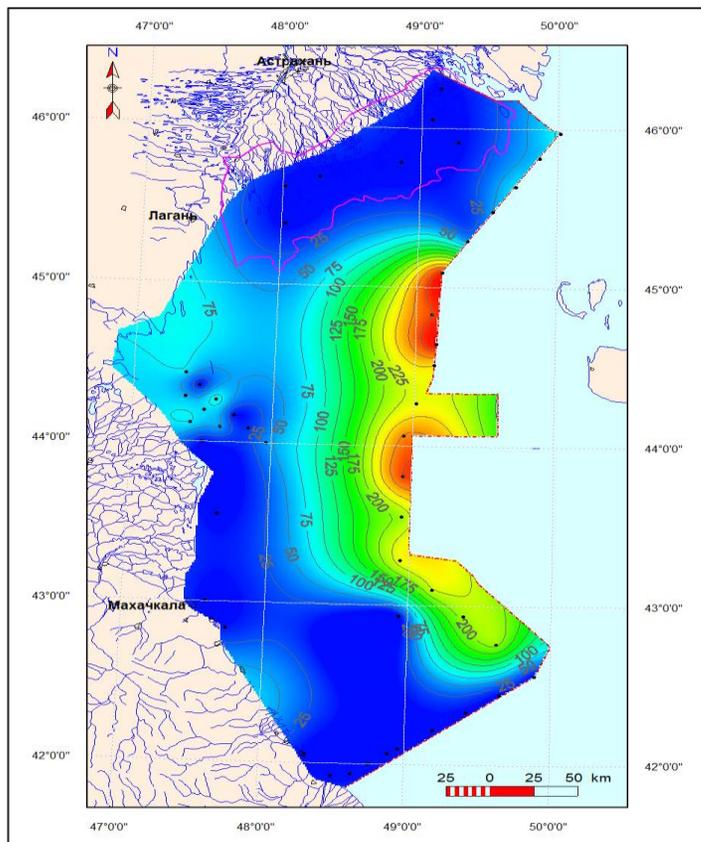
а)



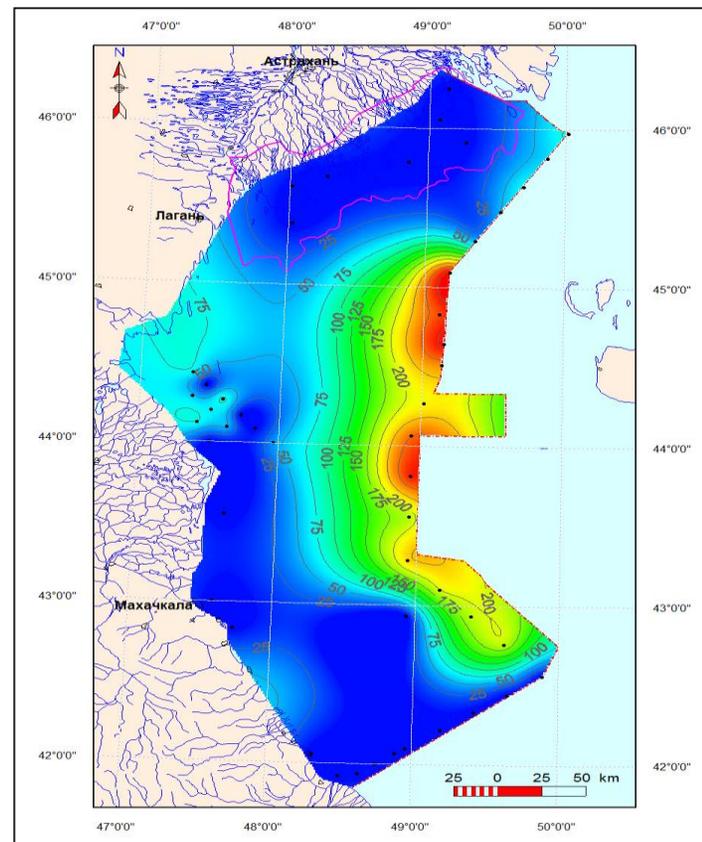
б)

**Рис. 11.9** Пространственное распределение содержания суммы пирена и бенз/а/пирена в воде (нг/л), осредненного за период 1998-2003 г. (а – поверхностный слой, б – придонный)

В 2012-2013 гг. пространственное распределение полиаренов было совершенно другим (рис. 11.10).



а)



б)

Рис. 11.10 Пространственное распределение содержания суммы ПАУ (а) и суммы нафталина и метилнафталинов (б) в воде (нг/л), осредненного за период 2012-2013 гг.

## ГЛАВА 11. УГЛЕВОДОРОДЫ В МОРСКОЙ СРЕДЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

Повышенные концентрации суммы ПАУ и основных ее составляющих – нафталинов – отмечались на восточной границе российского сектора недропользования, в то время как устьевое взморье Волги характеризовалось минимальным содержанием этих веществ в воде. Практически идентичная картина распределения суммарного содержания ПАУ и концентраций нафталинов объясняется тем, что в большинстве случаев именно они, а зачастую, исключительно они, были идентифицированы в воде исследуемой акватории в этот период.

Соотношения отдельных ПАУ могут помочь идентифицировать источник их поступления на акваторию (Немировская, 2004; Yunker et al., 1996). В табл. 11.11 приводятся рассчитанные маркеры ПАУ для обоих периодов наблюдений. Поскольку некоторые ПАУ, используемые как маркеры, не идентифицировались в анализе или отмечались в количествах ниже порога определения, мы смогли рассчитать только 4 основных маркера. Для 2012–2013 гг. средние величины индексов не рассчитывались из-за малого объема данных со значениями, отличными от нуля.

**Таблица 11.11**  
**Рассчитанные маркеры ПАУ, 1998–2003 и 2012–2014 гг.**

Параметр	%ПАУ от УВ		(П+БП)/ (Ф+ХР)		ФЛ/(ФЛ+П)		Н/Ф	
	пов.	дно	пов.	дно	пов.	дно	пов.	дно
<b>1998–2003 гг.</b>								
Среднее	0,76	0,80	0,16	0,15	0,57	0,56	5,24	4,77
Диапазон	0- 19,57	0,002- 4,02	0-3,03	0-3,13	0-1	0-1	0-171	0-41,9
<b>2012–2013 гг.</b>								
Среднее	-	1,03	-	-	-	-	-	-
Диапазон	-	0-16,5	-	-	-	0-1	-	0-22

Из табл. 11.11 видно, что ПАУ составляют суммарно в среднем менее одного процента от общего содержания УВ в воде в период 1998–2003 гг., и около 1 в 2012–2013 гг.

Однако максимальные показатели могут быть значительно больше. Например, для периода 1998–2003 гг., максимальный процент суммы ПАУ от УВ достигает 19,57 в поверхностном слое и 4,02 – в придонном. Такие величины наблюдались в 1999 г., который, как указывалось выше, отличался довольно низкими концентрациями углеводородов, но повышенными концентрациями ПАУ. В период 2012–2013 гг., максимальная величина соотношения суммы ПАУ к общему количеству углеводородов в воде составила 16,5%.

Соотношение суммы пирена и бенз(а)пирена к сумме фенантрена и хризена больше 1 маркирует, как известно, поступление пирогенных ПАУ. В период 1998–2003 гг. это соотношение в среднем было значительно меньше 1 (табл. 11.11), хотя максимумы превышали 3. Для 2012–2013 гг. этот индекс не рассчитывался, поскольку концентрации этих полиаренов как правило были ниже аналитического нуля. Это подтверждает высказанное ранее предположение о том, что влияние пирогенных источников ПАУ на данной акватории незначительно, хотя на отдельных ее участках присутствие полиаренов пирогенного происхождения может быть весьма заметным. Для сравнения: в поверхностных водах Тирренского моря в фоновом районе это соотношение достигало 4, а в районе порта Легхорн с высокой транспортной нагрузкой было около 1 (Немировская, 2004).

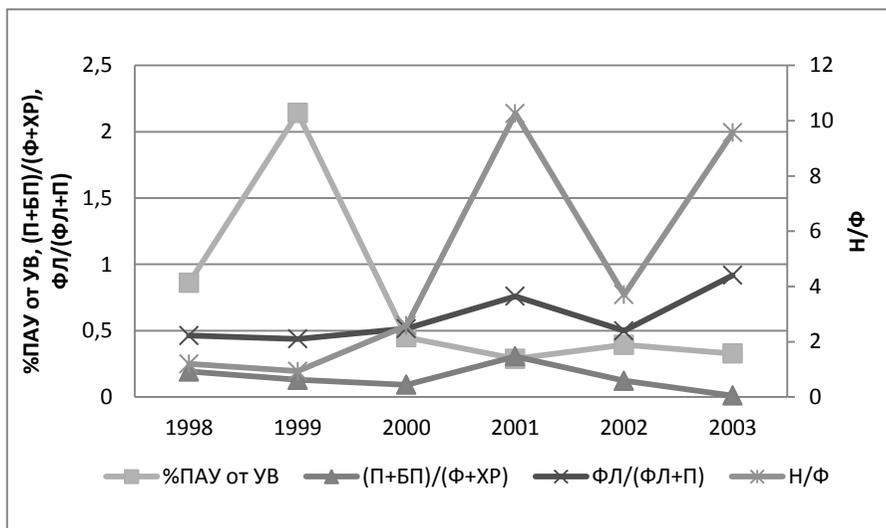
Отношение величины флуорантена к сумме его концентрации и концентрации пирена в среднем в период 1998–2003 гг. составляло около 0,5 (0,57 в поверхностном и 0,56 в придонном горизонте (табл. 11.11)), достигая максимума – 1, начиная с 2000 г., когда концентрации пирена в воде были ниже уровня порога обнаружения аналитического метода и принимались равными нулю. Значения, равные 1, отмечались и в 2012–2013 гг. на отдельных станциях. Такие граничные значения этого показателя, скорее всего, свидетельствуют о смешанном характере источника поступления ПАУ (Петрова и др., 2009).

Отношение нафталина к фенантрону при значениях  $>1$  маркирует невыверенные нефтепродукты (Dahle et al., 2003). В 1998–2003 гг. средние величины этого маркера были выше 1 для обоих горизонтов (табл. 11.11). При этом абсолютный максимум отмечался в поверхностных водах в 2001 г. и составил 171. В 2012–2013 гг. этот индекс был рассчитан лишь для отдельных станций, где количество фенантрена было выше аналитического нуля. Его максимум достигал 22, что значительно меньше, чем в 1998–2003 гг.

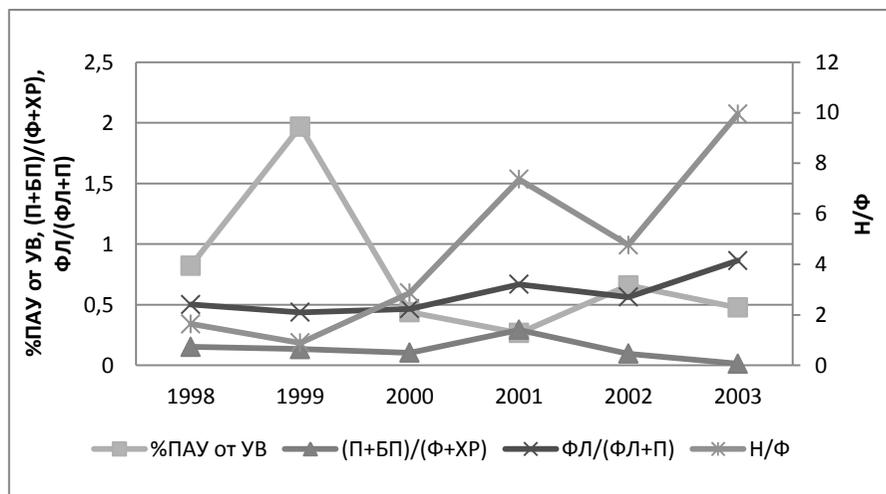
Следует отметить, что маркеры не являются постоянной величиной, и имеют довольно высокую межгодовую изменчивость, обусловленную значительной изменчивостью концентраций ПАУ в воде, что объясняется высокой динамичностью природной системы Северного Каспия, и комплексной антропогенной нагрузкой на него. В период 1998–2003 гг. (рис. 11.11) для исследуемой акватории было характерно снижение доли ПАУ в составе УВ и рост доли ПАУ нефтяного происхождения (идентифицируемый по маркеру Н/Ф). В 2013 г. отмечалась более высокая величина доли ПАУ в составе суммарных углеводородов в придонном слое по сравнению с 2012 г. В тех случаях, когда индекс Н/Ф мог быть рассчитан в этот период, его величина указывала на присутствие в воде свежих нефтепродуктов. К тому же для обоих лет было характерно

## ГЛАВА 11. УГЛЕВОДОРОДЫ В МОРСКОЙ СРЕДЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

доминирование в составе ПАУ нафталина и его гомологов, имеющих, как правило, нефтяное происхождение.



а)



б)

**Рис. 11.11** Динамика маркеров ПАУ в воде, 1998–2003 гг. (а – поверхностный слой, б – придонный)

В целом, анализ маркеров показывает, что в водах северо-западной части Каспийского моря углеводороды имеют смешанный генезис, при этом существенный вклад вносят УВ нефтяного происхождения.

### ***11.2 Углеводороды в донных отложениях северо-западной части Каспийского моря***

Природный биогенный уровень УВ в донных отложениях морей и океанов обычно не превышает 50 мкг/г (Немировская, 1994), однако может варьировать в довольно широких пределах. Так, например, величины содержания УВ в осадках в районе Антарктиды иногда достигают довольно высоких значений (>100 мкг/г) (Немировская, 2004), поэтому суммарную концентрацию УВ вряд ли следует считать индикатором загрязненности донных осадков.

Отложения в районах с постоянным нефтяным загрязнением акватории (из разных источников) отличаются как высоким содержанием УВ (в абсолютной концентрации могут превышать 1000 мкг/г, в процентах от органического вещества – 50%), так и высокой пространственной изменчивостью. Особенно от нефтяных разливов страдают прибрежные и мелководные акватории. Однако только разливы больших количеств (свыше 1000 т) нефти или нефтепродуктов действительно оказывают заметное влияние на загрязнение ДО. Установлено, что после разливов меньшего количества нефти лишь незначительное количество УВ, осаждающихся со взвесью, достигает дна (Немировская, 2004). Например, после разлива нефтепродуктов в Керченском проливе в 2007 г., измеренные концентрации УВ в донных отложениях не превышали пределов межгодовой изменчивости для этого района, оцениваемой по результатам регулярного мониторинга (Кленкин, Агапов, 2011). Таким образом, хроническое нефтяное загрязнение акватории оказывается более существенным источником загрязнения ДО, чем средних размеров разовые разливы нефтепродуктов.

В ДО Каспийского моря содержание углеводов варьирует от 0 до 22650 мкг/г при средней величине 410 мкг/г (Мехтиев, Гюль, 2006). Наиболее загрязнена УВ азербайджанская прибрежная зона, что является результатом интенсивных нефтеразработок в этом районе в течение последних ста лет.

Поступление нефтепродуктов в ДО связано с модификацией их состава, поскольку при трансформации нефти в воде происходит накопление смолистых компонентов, которые вследствие увеличения молекулярного веса оседают на дно и сорбируются осадками. В природных условиях пленка сырой нефти уже через 4 дня преобразуется так, что содержание тяжелой смолисто-асфальтовой фракции увеличивается с 4,2 до 24%.

Нефтяные смолы могут ароматизироваться и превращаться в структуры, подобные асфальтенам (Немировская, 2004). Поскольку, например, в Бакинской бухте Каспийского моря имеет место стабильное

## ГЛАВА 11. УГЛЕВОДОРОДЫ В МОРСКОЙ СРЕДЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

нефтяное загрязнение в течение десятилетий, состав нефтяных примесей в грунтах бухты представлен преимущественно смоло-асфальтовыми соединениями (60%) и тяжелыми фракциями углеводородов C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> (более 5%) (Мехтиев, Гюль, 2006).

Установлено (Пахомова, 1961), что среднее содержание органического вещества в ДО Северного Каспия колеблется от 0,7% в песчаных отложениях до 1,2 % в глинистых. По современным данным (Кашин, Дегтярева, 2013) содержание органического вещества в донных отложениях западной части Северного Каспия варьирует в пределах от 0,09 до 3,69%, при этом наиболее высокие величины приурочены к мелководным районам с преобладанием тонкозернистых осадков (например, вблизи о. Чечень).

В осадках, отобранных в северо-западной части Каспийского моря в 1998–2003 гг., содержание органического вещества в среднем было существенно ниже, чем в более мелководных и прибрежных районах Северного Каспия (табл. 11.12).

**Таблица 11.12**  
**Содержание органических веществ в ДО северо-западной части  
Каспийского моря, 1998-2003 гг. и 2012-2014 гг.**

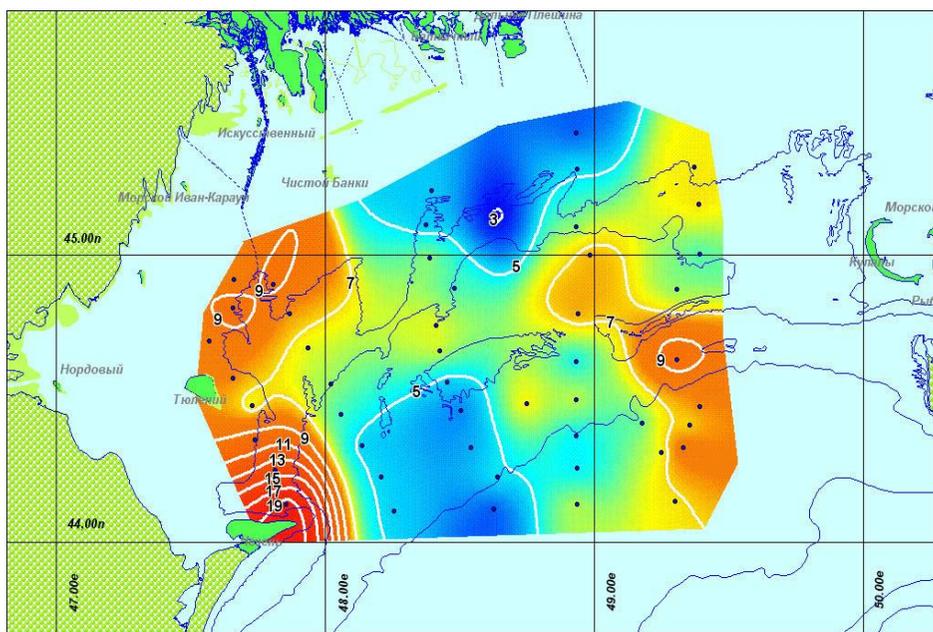
Органические вещества	Среднее	СКО	Диапазон
<b>1998–2003 гг.</b>			
ОВ, %	0,79	0,44	0,13-2,5
УВ, мкг/г	6,66	6,3	след-56,1
%УВ от ОВ	0,14	0,09	0,009-0,59
<b>2012–2014 гг.</b>			
ОВ, %	1,04	1,25	0,02-8,72
УВ, мкг/г	23,01	19,63	1,0-114
%УВ от ОВ	0,7	1,15	0,003-11,8

Максимальная концентрация ОВ, которая наблюдалась в этот период (2,5%), была почти в 3 раза ниже, отмеченной в 2004 г. в дельтовых водотоках (6,04%), а средняя концентрация (0,79%) – почти в 2 раза ниже (1,62%) (Немировская и др., 2006). Здесь, в отличие от дельтовых илисто-глинистых осадков, в основном встречаются песчаные и песчано-алевритовые отложения с ракушкой и вкраплениями ила, приуроченные к мелководьям и островам.

По сравнению же с величинами ОВ, оцениваемым по содержанию органического углерода (Сорг), которые были обнаружены И.А. Немировской и В.Ф. Бреховских (2008) в осадках мелководной зоны Северного Каспия в 2003 г. (максимальная – 1,2%, средняя – 0,42%), и 2005 г. (максимальная – 0,59%, средняя – 0,31%), приглубая зона отличалась более высоким содержанием органики.

Концентрация УВ в осадках характеризовалась высокой изменчивостью, варьируя от следовых значений до 56,1 мкг/г, в среднем составляла 6,66 мкг/г или 0,14% от ОВ, что соответствует фоновому уровню в морских донных осадках (Немировская, 2004) и позволяет отнести УВ к минорным компонентам в составе осаждающегося в этом районе органического вещества. Для сравнения, в ДО водотоков Волго-Ахтубинской поймы, по данным А.Н. Никанорова и А.В. Страдомской (2009), содержание углеводородов варьирует от 80 до 2000 мкг/г.

Пространственное распределение УВ в донных осадках этого района, осредненное за период 1998–2003 гг., представлено на рис. 11.12. Как и для воды, повышенные концентрации УВ были характерны для западной части исследуемой акватории, прилегающей к мелководью, и так называемой «волжской струе» – продолжении Волго-Каспийского канала (ВКК) в глубоководной зоне Северного Каспия. Такое распределение указывает на устойчивое поступление значительной части УВ с волжским стоком и благодаря транспортному потоку по ВКК.

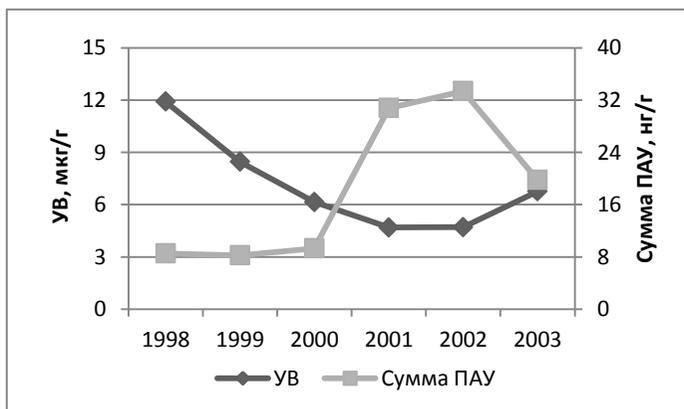


**Рис. 11.12** Пространственное распределение содержания УВ (мкг/г) в донных отложениях, осредненного за период 1998–2003 гг.

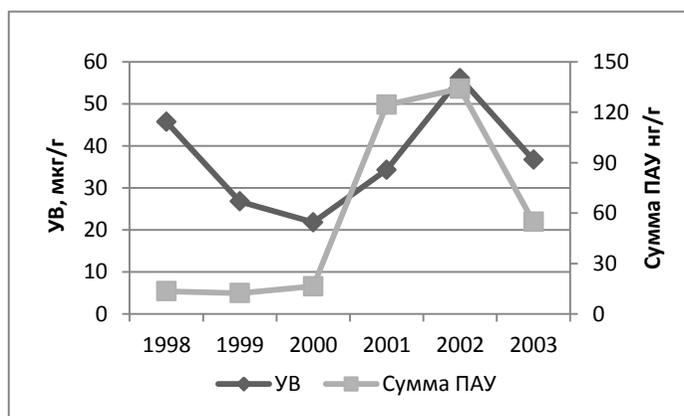
Кроме того, отмечается повышенное содержание УВ в восточной части акватории на границе Северного и Среднего Каспия. Эта часть акватории находится под влиянием волжского стока из восточных рукавов дельты, а также адвекции вод из казахстанского сектора Северного Каспия, где часто происходят утечки нефти из старых затопленных скважин

(Панин и др., 2005; Курапов и др., 2005, 2006). Центральная часть акватории значительно меньше подвержена загрязнению УВ – здесь концентрации в среднем в 2–4 раза ниже.

Наибольшие за весь период 1998–2003 гг. концентрации УВ отмечались в 1998 и 2002 гг. К сожалению, определение органического вещества в осадках проводилось в этот период только в течение двух лет (1999 и 2000 гг.), поэтому говорить о каких-либо тенденциях сложно. Однако можно отметить, что в среднем его содержание сохранялось примерно на одном уровне (около 0,8%), а пространственно-временное распределение в этот период было довольно равномерным (коэффициент вариации не превышал 1). Углеводороды составляли даже в случае их максимальных концентраций менее 1% от содержания ОВ. На рис. 11.13(а) показано, как изменялись средние величины УВ в донных осадках за период 1998–2003 гг.



а)

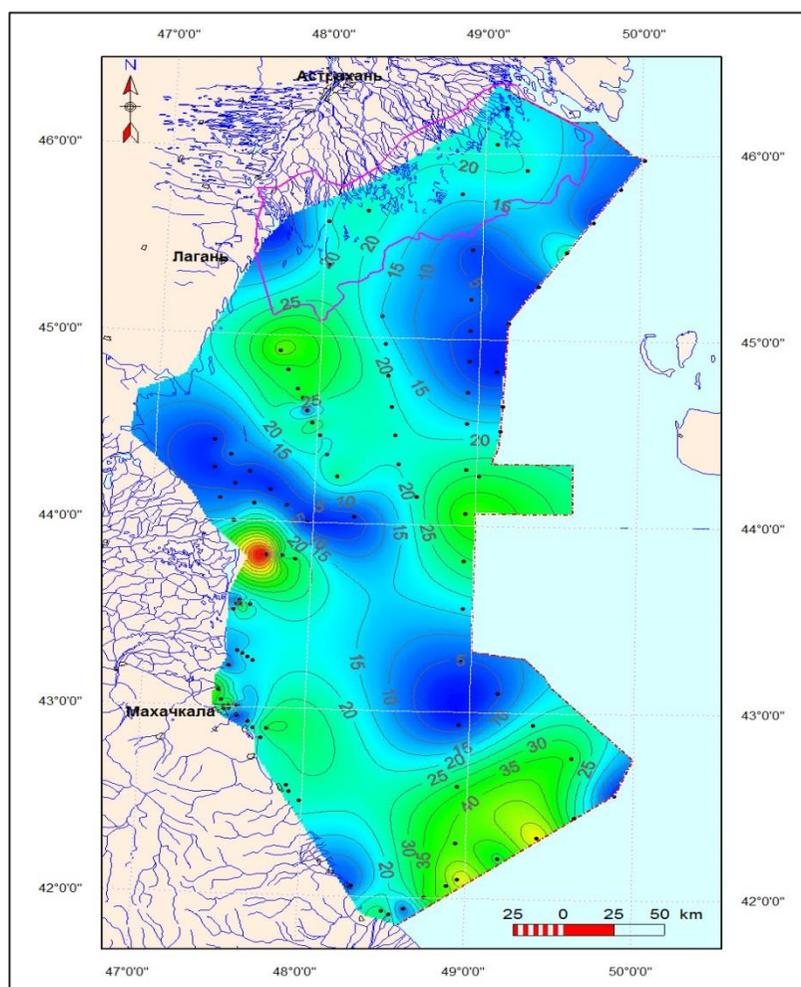


б)

Рис. 11.13 Содержание УВ (мкг/г) и суммы ПАУ (нг/г) в донных отложениях, 1998–2003 гг. (а – средние концентрации, б – максимальные)

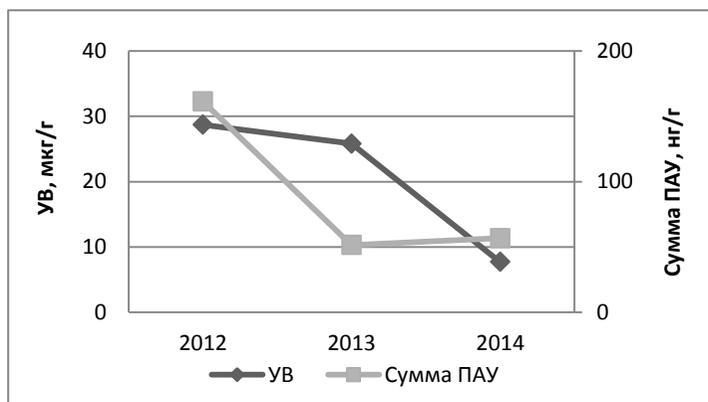
Как видно из рис. 11.13, в этот период содержание УВ в целом устойчиво снижалось. Хотя максимальные концентрации УВ (рис. 11.13б), отмечаемые на локальных участках в этот период, наоборот, увеличивались после 2000 г. и достигали пиковых значений в 2002 г., что свидетельствует об усилении роли локальных источников в загрязнении отложений этого района УВ.

В период 2012–2014 гг. содержание УВ в донных отложениях также отличалось высокой пространственной неоднородностью, варьируя от 1 до 114 мкг/г (табл. 11.12) с наибольшими величинами в прибрежной зоне Дагестана, в районах судоходных трасс и на границе с азербайджанским сектором недропользования (рис. 11.14).

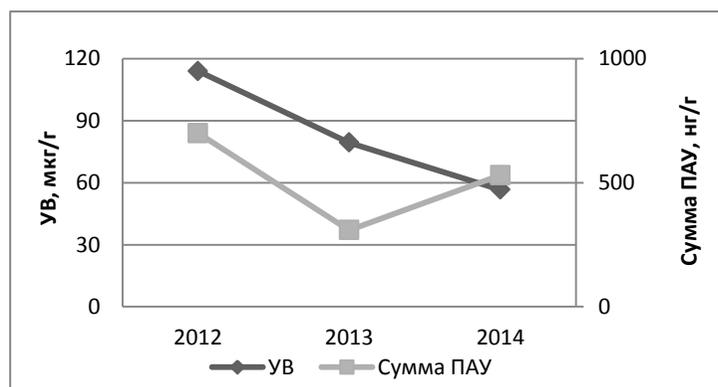


**Рис. 11.14** Пространственное распределение содержания УВ (мкг/г) в донных отложениях, осредненного за период 2012–2014 гг.

В составе ОБ углеводороды в среднем также занимали подчиненное положение, составляя менее 1%, хотя в отдельных случаях их доля достигала 11% (табл. 11.12). Среднее содержание УВ в донных отложениях в этот период снижалось от 28,5 мкг/г в 2012 г. до 7,7 в 2014 г. (рис. 11.15). При этом максимум концентраций УВ отмечался также в 2012 г. (114 мкг/г), к 2014 г. даже максимальные концентрации уменьшились почти в два раза.



а)



б)

Рис. 11.15 Содержание УВ (мкг/г) и суммы ПАУ (нг/г) в донных отложениях, 2012–2014 гг. (а – средние концентрации, б – максимальные)

Сравнение концентраций УВ в донных осадках исследуемого района, полученных для 2012-2014 гг., с их концентрациями в период 1998-2003 гг. показывает существенное увеличение содержания УВ в осадках в последние годы. Тем не менее, величины концентраций УВ, наблюдавшиеся в 2012-2014 гг., все еще значительно ниже тех, что были обнаружены в осадках Азербайджанской (30-1820 мкг/г) и Иранской (30-

600 мкг/г) прибрежной зоны во время проведения экспедиционных исследований в рамках Каспийской экологической программы (КЭП) в 2000-2001 гг. (Tolosa et al., 2004). Фолькман с коллегами (1992) предложили считать концентрации УВ в осадках, превышающие 500 мкг/г, индикатором значительного нефтяного загрязнения, а концентрации около 10 мкг/г и ниже – индикатором отсутствия загрязнения. Здесь следует отметить, что в 2012-2014 гг. концентрации УВ в осадках не превышали 10 мкг/г в 40,4% проб. Таким образом, величины концентраций УВ в донных отложениях северо-западной части Каспийского моря были выше тех, что наблюдались здесь ранее, показывая тем самым тенденцию к увеличению рисков углеводородного загрязнения этого района моря в последние годы. Однако эти величины пока еще сохраняются на уровне незагрязненных или слабозагрязненных районов.

Полиароматические углеводороды, хотя и составляют суммарно в среднем менее 1% от общего содержания УВ в осадках исследуемого района (0,66% в период 1998–2003 гг. и 0,83% в период 2012–2014 гг.), все же являются важным показателем загрязненности донных отложений. Как известно, пространственное распределение концентраций ПАУ в верхних слоях ДО водоемов крайне неравномерно, в значительной степени определяется их расположением по отношению к источникам загрязнения и контролируется литологическим типом осадков. Порогом токсичного воздействия ПАУ в отложениях считается 4000 нг/г (Немировская, 2004), однако такие высокие концентрации характерны для отложений районов с постоянными поступлениями ЗВ. Например, подобные уровни содержания ПАУ обнаружены в осадках Персидского залива (до 4740 нг/г), эстуарии р. Брисбейн в Австралии (до 13470 нг/г), гавани г. Бостон (до 718360 нг/г) (Немировская, 2004), на шельфе Средиземного моря (свыше 9000 нг/г) (Bouloubassi, Saliot, 1993), в Геленджикской бухте Черного моря (до 4325 нг/г) (Техногенное загрязнение..., 1996).

Перераспределение ПАУ в воде приводит к аккумуляции в осадках бенз/а/пирена (Немировская, 2004). В ДО фоновых районов средние концентрации бенз/а/пирена находятся на уровне 1–5 нг/г (Ровинский и др., 1988). В ДО Астраханского биосферного заповедника, уголья которого расположены в дельте Волги и мелководной зоне Северного Каспия, концентрация этого полиарена составляла 0,8 нг/г в конце XX-го века (Лычагин и др., 1999), повысившись к настоящему времени местами до 3,8 нг/г (Островская и др., 2016). В промышленных районах содержание бенз/а/пирена может быть существенно выше. Например, в осадках промышленной зоны Шуайба в Кувейте концентрации этого полиарена достигали 94,75 нг/г (Beg et al., 2003), а в сильнозагрязненных осадках Персидского залива отмечались величины свыше 900 нг/г (Tehrani et al., 2013).

ГЛАВА 11. УГЛЕВОДОРОДЫ В МОРСКОЙ СРЕДЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ  
КАСПИЙСКОГО МОРЯ

В период 1998–2003 гг. средняя и максимальная концентрации суммы 15 идентифицированных ПАУ в пересчете на сухую массу составляли 19,46 нг/г и 134 нг/г соответственно (табл. 11.13).

**Таблица 11.13**

**Содержание ПАУ в донных отложениях северо-западной части  
Каспийского моря (нг/г сух. веса), 1998–2003 гг.**

ПАУ, нг/г	Среднее	СКО	Диапазон
Нафталин	7,1	7,73	след-78,5
2-метилнафталин	1,95	1,48	след-14,8
2,6-диметилнафталин	1,01	0,43	след-2,14
Бифенил	1,39	2,78	след-18,4
Фенантрен	2,03	1,01	0,49-7,34
Антрацен	0,18	0,16	след-1,37
Бенз/а/антрацен	0,91	0,87	след-8,54
Флуорен	0,74	0,51	след-4,2
Флуорантен	1,02	0,92	след-8,82
Бенз/б/флуорантен	0,63	0,78	след-4,77
Бенз/к/флуорантен	0,28	0,39	след-2,36
Хризен	0,74	1,06	след-9,19
Перилен	0,74	2,97	след-35
Пирен	1,06	0,99	0,14-9,56
Бенз/а/пирен	0,08	0,63	след-11,6
Сумма ПАУ	19,46	16,18	след-134
%ΣПАУ от УВ	0,66	1,1	0,02-10,93

В составе органического вещества ПАУ суммарно в среднем составляли  $0,26 \times 10^{-3}\%$ . Их доля в составе углеводородов изменялась от 0,02% до 10,93%, при среднем значении 0,66%. Наибольшими концентрациями среди идентифицированных ПАУ, как и в воде, отличались нафталин, 2-метилнафталин, фенантрен. Повышенные концентрации также были характерны для бифенила – его содержание в осадках варьировало от следовых значений до 18,4 нг/г при среднем 1,39 нг/г. Средняя концентрация бенз/а/пирена составила 0,08 нг/г (только 0,4% от суммы ПАУ), что даже ниже величины фонового уровня Астраханского заповедника, приводимого Лычагиным с соавторами (1999). Разброс значений концентраций этого полиарена был достаточно велик, меняясь от следовых количеств до 11,6 нг/г, и отмеченный максимум свидетельствовал о довольно высоком уровне загрязнения осадков на отдельных станциях в этот период.

Результаты анализа межгодовой изменчивости распределения суммарного содержания ПАУ в период 1998–2003 гг. (табл. 11.14)

Таблица 11.14

Межгодовые изменения концентраций ПАУ в донных отложениях (нг/г сух. веса), 1998–2003 гг.

Годы	1998		1999		2000		2001		2002		2003	
	диапазон	сред.	диапазон	сред.	диапазон	сред.	диапазон	сред.	диапазон	сред.	диапазон	сред.
Нафталин	сл.-3,14	1,37	сл.-3,42	1,74	сл.-4,02	1,89	1,75-29,1	12,34	5,26-78,5	15,79	сл.-11,8	4,75
Бифенил	след	след	след	след	след	след	сл.-18,4	3,75	сл.-8,58	2,47	сл.-3,18	0,12
2-метилнафталин	сл.-2,48	1,36	сл.-2,34	0,98	сл.-1,82	0,89	сл.-3,68	2,51	1,32-14,8	3,82	0,63-1,96	1,38
2,6диметилнафталин	0,51-1,24	0,85	сл.-1,23	0,85	сл.-1,21	0,71	0,53-2,16	1,49	сл.-2,14	0,96	сл.-1,61	1,14
Флуорен	сл.-1,09	0,5	сл.-2,51	0,66	сл.-1,82	0,85	сл.-2,94	0,63	сл.-4,2	0,92	сл.-1,49	0,57
Фенантрен	0,85-3,56	2,06	сл.-3,72	1,8	сл.-3,3	1,45	сл.-7,34	1,68	0,85-6,26	2,48	0,49-5,05	2,48
Антрацен	0,06-0,17	0,11	сл.-0,18	0,1	сл.-0,24	0,12	сл.-1,37	0,26	сл.-0,71	0,22	сл.-0,54	0,17
Флуорен	0,21-1,18	0,7	сл.-1,37	0,69	0,18-1,56	0,64	сл.-8,82	1,22	сл.-4,9	1,28	0,22-4,61	1,2
Пирен	0,16-1,06	0,63	сл.-0,96	0,6	0,14-1,14	0,59	сл.-9,56	1,39	0,14-3,76	1,31	0,56-5,83	1,47
Бенз/а/антрацен	0,05-0,65	0,33	сл.-1,22	0,48	0,09-1,72	0,74	сл.-8,54	1,28	сл.-3,55	1,01	0,42-2,55	1,28
Хризен	сл.-0,14	0,04	сл.-0,13	0,04	0,05-0,17	0,08	0,27-9,19	1,47	сл.-3,1	1,17	0,43-1,86	1,1
Бенз/б/флуорантен	сл.-0,36	0,14	сл.-0,3	0,14	0,15-0,27	0,15	0,44-4,77	1,14	сл.-3,12	1,05	0,34-4,45	1,09
Бенз/к/флуорантен	сл.-0,11	0,01	0,05-0,14	0,05	сл.-0,05	0,05	0,12-2,36	0,51	сл.-1,48	0,49	сл.-1,29	0,51
Перилен	сл.-0,78	0,4	сл.-0,64	0,3	сл.-0,67	0,2	0,1-35	1,44	сл.-11,5	0,31	сл.-21,9	2,37
Бенз/а/пирен	след	след	след	след	след	след	сл.-2,52	0,22	сл.-11,6	0,19	сл.-1,65	0,15
Сумма ПАУ	4,63-13,5	8,52	2,62-12,4	8,23	3,69-16,4	9,31	10,1-124,4	30,8	16,95-134	33,37	5,43-54,8	19,79

Анализ показывает, что наибольшие средние и максимальные концентрации были характерны для 2001 г. (30,8 и 124 нг/г) и 2002 г. (33,4 и 134 нг/г), в то время как наибольшее загрязнение ПАУ в воде отмечалось в 1998–99 и 2003 гг. Таким образом, синхронности загрязнения вод и ДО не отмечалось, хотя в осадках, как и в воде, с 2001 г. наблюдалась тенденция к увеличению концентраций ПАУ, которая совпадала с общей тенденцией увеличения содержания УВ в обоих этих компонентах морской среды.

С 2001 г. концентрации всех полиаренов, за исключением флуорена и фенантрена, увеличились в несколько раз. Более всего выросли концентрации нафталина (примерно на порядок!): если в 1998–2000 гг. его концентрации были ниже, чем концентрации фенантрена, то в 2001–2002 гг. превышали их в несколько раз.

Преобладание нафталинов, которые довольно летучи и в высокой степени подвержены биодegradации, по всей вероятности свидетельствует о свежих поступлениях нефти и продуктов ее переработки в морскую среду в этот период. Сходное распределение полиаренов в осадках Северного Каспия приводится и в (Tolosa et al., 2004).

Присутствие в осадках приглубой зоны в заметных количествах пирена и флуорантена указывает на влияние промышленных выбросов, которые поступают сюда, по всей вероятности, с атмосферными осадками и речным стоком. С 2001 г. в осадках стали проявляться канцерогенный бенз/а/пирен и бен/к/флуорантен, которые до этого времени отмечались только в следовых количествах. К 2003 г. общий уровень ПАУ в осадках исследуемой акватории несколько снизился, однако произошло это в основном за счет снижения концентраций нафталинов.

Пространственное распределение концентраций некоторых ПАУ в донных отложениях, осредненных за период 1998–2003 гг., приведено на рис. 11.16 и 11.17. Из этих рисунков видно, что максимумы концентраций нафталина приурочены к выходу основного судоходного рукава Волги – Бахтемира и его продолжению – Волго-Каспийского канала. Вполне вероятно, что большая часть этого полиарена приносится на исследуемую акваторию с речными водами.

Пирен и бенз/а/пирен, в основном, концентрируются там же, однако их повышенное содержание отмечается и в юго-восточном секторе акватории. Осадки же центральной части исследуемого района, как и водная толща, в целом отличаются пониженным содержанием этих ПАУ.

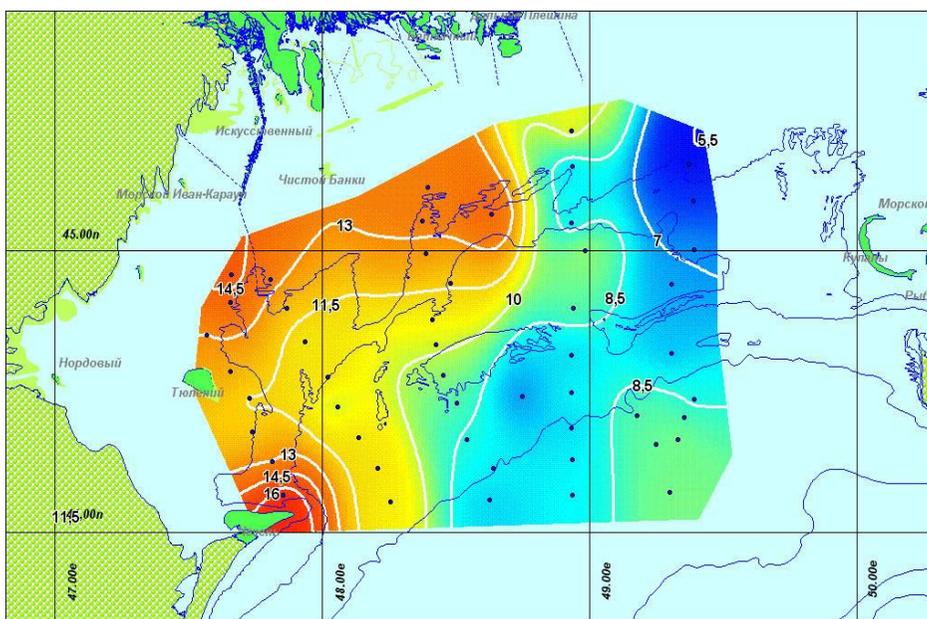


Рис. 11.16 Пространственное распределение содержания нафталина (нг/г) в донных отложениях, осредненного за период 1998–2003 гг.

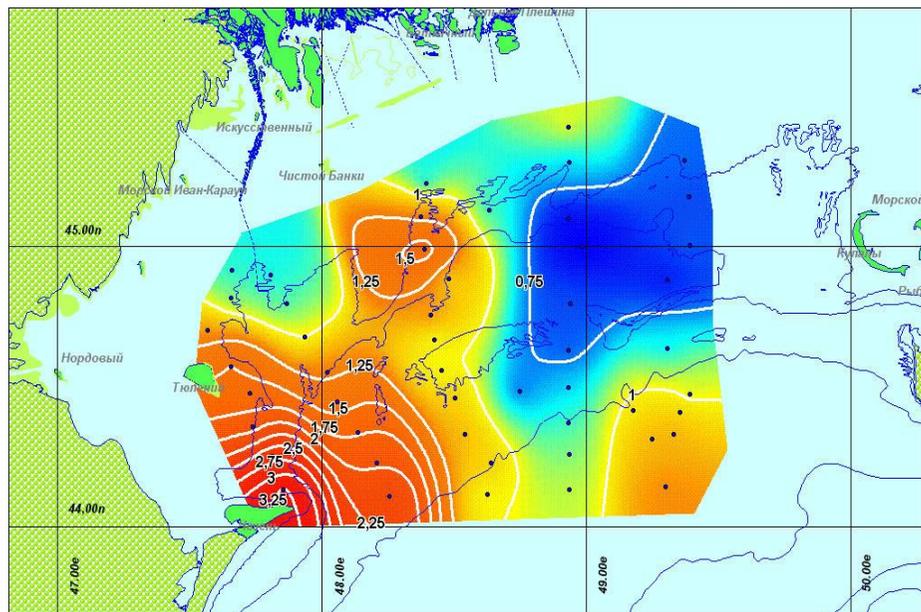


Рис. 11.17 Пространственное распределение содержания суммы пирена и бенз/а/пирена (нг/г) в донных отложениях, осредненного за период 1998–2003 гг.

ГЛАВА 11. УГЛЕВОДОРОДЫ В МОРСКОЙ СРЕДЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ  
КАСПИЙСКОГО МОРЯ

Суммарные концентрации ПАУ в донных отложениях в 2012-2014 гг., как и концентрации УВ, были существенно выше, чем в 1998-2003 гг., варьируя от следов до 699 нг/г. Как и в воде, в осадках доминировали нафталин и его алкилированные гомологи (табл. 11.15).

**Таблица 11.15**

**Содержание ПАУ в донных отложениях северо-западной части  
Каспийского моря, 2012–2014 гг.**

ПАУ, нг/г сух. веса	Среднее	СКО	Диапазон
Нафталин	19,1	27,2	след-168
1-метилнафталин	11,5	15,9	след-107
2-метилнафталин	16,0	25,1	след-166
Аценафтилен	0,21	0,43	след-2,98
Аценафтен	0,25	0,62	след-4,19
Флуорен	1,72	3,18	след-21,6
Фенантрен	6,3	15,2	след-115,8
Антрацен	0,75	1,44	след-10,8
Флуорантен	3,71	4,92	след-25,6
Пирен	4,24	7,11	след-43,7
Бенз/а/антрацен	1,71	3,91	след-33,3
Хризен	2,49	4,72	след-36,8
Бенз/б+j/флуорантен	3,01	6,02	след-55,1
Бенз/к/флуорантен	1,08	1,99	след-12,2
Бенз/е/пирен	3,05	6,03	след-55,7
Бенз/а/пирен	1,23	2,54	след-20,4
Перилен	18,8	41,6	след-257
Индено(1,2,3-сd)пирен	0,68	3,96	след-48,8
Дибенз(а,н)антрацен	0,05	0,45	след-5,2
Бенз(г,н,и)перилен	1,13	4,41	след-50,3
Сумма ПАУ	88,2	126,8	след-699
%ΣПАУ от УВ	0,83	1,28	0-7,32

В составе органического вещества ПАУ суммарно в среднем составляли  $0,85 \cdot 10^{-3}\%$ , в составе углеводородов - 0,83%, при этом варьируя от 0% до 7,32%. Как и в 1998-2003 гг., в 2012-2014 гг. в основном доминировали нафталин, метилнафталины, фенантрен, а также перилен. Высокое содержание последнего по сравнению с предыдущим периодом наблюдений, скорее всего, объясняется включением в анализ акватории Среднего Каспия, в осадках прибрежных вод которого в основном и концентрируется этот полиарен преимущественно терригенного происхождения. Повышенными концентрациями также отличались флуорантен, бенз/б/флуорантен, пирен, к ним добавился бенз/е/пирен, который не определялся в 1998-2003 гг. Средняя концентрация бенз(а)пирена в 2012-2014 гг. составила 1,23 нг/г (1,3 % от суммы ПАУ),

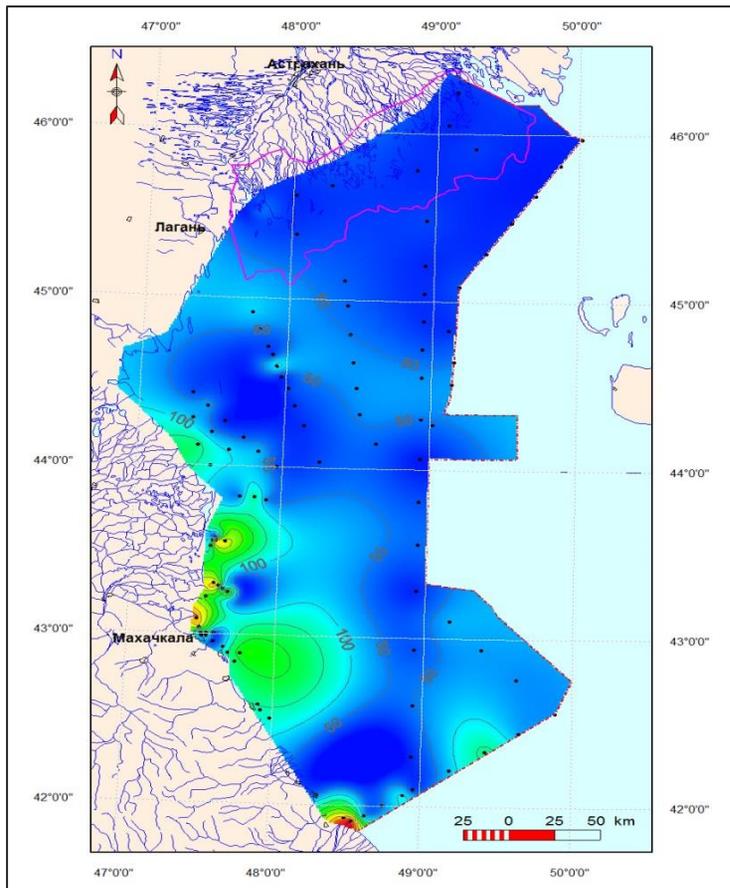
ГЛАВА 11. УГЛЕВОДОРОДЫ В МОРСКОЙ СРЕДЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ  
КАСПИЙСКОГО МОРЯ

что примерно в два раза выше фоновой величины грунтов Астраханского заповедника конца XX в. (Лычагин и др., 1999), а максимальная концентрация (20,4 нг/г), обнаруженная в осадке, взятом вблизи устья Самура, была почти в два раза выше максимума 1998–2003 гг. Максимальные концентрации суммы ПАУ и доминирующих в ее составе полиаренов в 2012-2014 гг. были характерны для осадков западного побережья, устьев рек Сулак, Терек, Самур (рис. 11.18-11.19). Кроме того, повышенные концентрации нафталина и его гомологов, а также перилена и пирена отмечались в отложениях на вековом разрезе Ша, который является продолжением Волго-Каспийского судоходного канала.

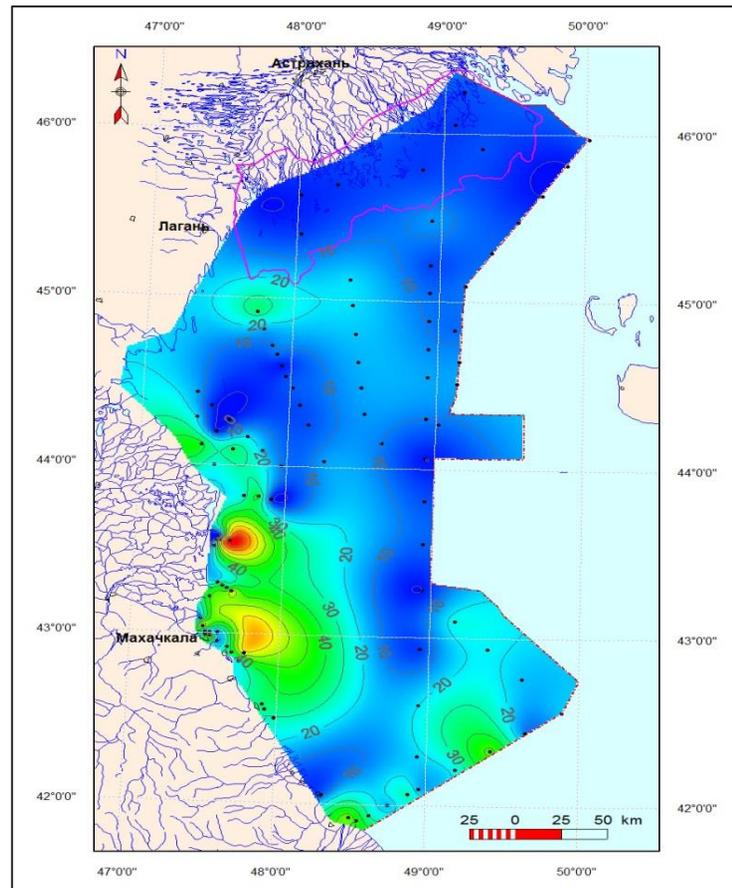
Анализ межгодовой изменчивости средних величин концентраций ПАУ в осадках в 2012-2014 гг. (табл. 11.16) показывает снижение их суммарного содержания в этот период. Наибольшие средние и максимальные концентрации были характерны для 2012 г. (161,3 и 699 нг/г), что совпадает со временем наибольшего загрязнения водной толщи полиаренами.

**Таблица 11.16**  
**Межгодовые изменения концентраций ПАУ в донных отложениях,  
2012–2014 гг.**

ПАУ, нг/г сух. веса	2012		2013		2014	
	диапазон	сред.	диапазон	сред.	диапазон	сред.
Нафталин	сл.-168	39,3	сл.-64,5	10,2	сл.-89,7	9,33
1-метилнафталин	сл.-107	18,4	сл.-50,3	6,0	-	-
2-метилнафталин	сл.-166	27,4	сл.-37	6,75	-	-
Аценафтилен	сл.-2,98	0,46	сл.-1,23	0,16	сл.-0,7	0,01
Аценафтен	сл.-4,2	0,42	сл.-3,41	0,24	сл.-2,1	0,07
Флуорен	сл.-21,6	3,06	сл.-15,3	0,9	сл.-18,8	1,4
Фенантрен	сл.-109	10,7	сл.-44	3,74	сл.-116	4,86
Антрацен	сл.-10,8	1,66	сл.-1,75	0,24	сл.-2,6	0,43
Флуорантен	сл.-25,6	5,72	сл.-15,7	2,60	сл.-21,1	2,97
Пирен	сл.-43,7	9,21	сл.-13,8	1,70	сл.-21,1	2,14
Бенз/а/антрацен	сл.-33,3	4,25	сл.-5,91	0,77	сл.-2,3	0,21
Хризен	сл.-24,4	3,83	сл.-12,5	1,45	сл.-36,8	2,42
Бенз/б+j/флуорантен	сл.-19,8	3,92	сл.-14,2	2,15	сл.-55,1	3,15
Бенз/к/флуорантен	сл.-12,2	1,87	сл.-6,73	0,44	-	-
Бенз/е/пирен	сл.-28,4	4,44	сл.-12,8	2,03	сл.-55,7	2,87
Бенз/а/пирен	сл.-13,1	1,97	сл.-10,3	0,98	сл.-20,4	0,77
Перилен	сл.-257	25,15	сл.-192	10,1	сл.-221	23,2
Индено(1,2,3-сd)пирен	сл.-3,02	0,31	сл.-3,11	0,33	сл.-48,8	1,55
Дибенз(а,н)антрацен	сл.-3,0	0,05	след	след	сл.-5,2	0,1
Бенз(г,н,и)перилен	сл.-16,6	1,41	сл.-8,46	0,80	сл.-50,3	1,26
Сумма ПАУ	сл.-699	161,3	1,5-309	51,5	сл.-531	56,8

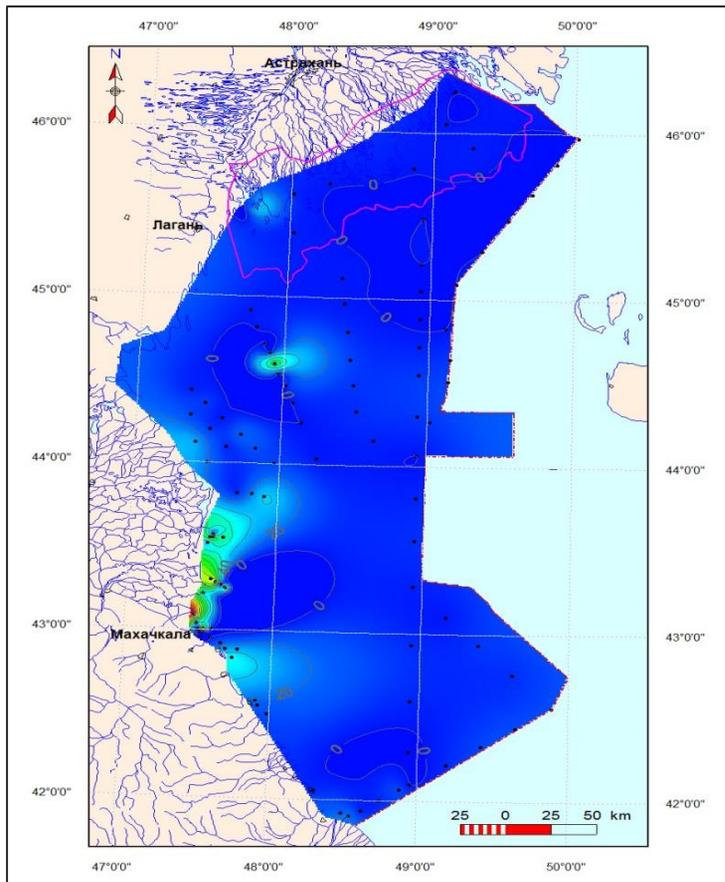


а)

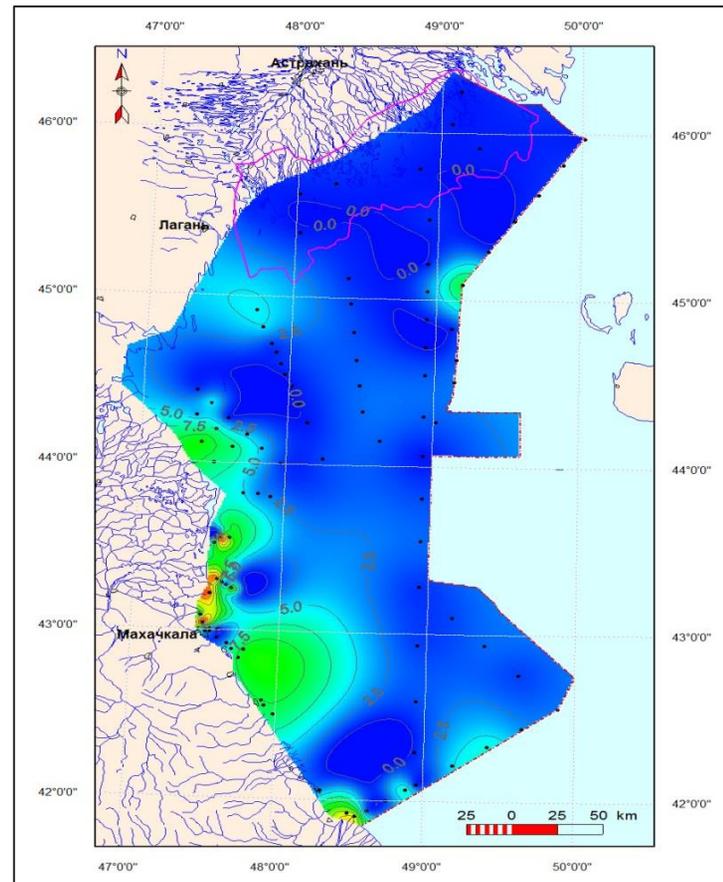


б)

**Рис. 11.18** Пространственное распределение содержания суммы ПАУ (а) и нафталина (б) в донных отложениях (нг/г), осредненного за период 2012–2014 гг.



а)



б)

**Рис. 11.19** Пространственное распределение содержания перилена (а) и пирена (б) в донных отложениях (нг/г), осредненного за период 2012–2014 гг.

## ГЛАВА 11. УГЛЕВОДОРОДЫ В МОРСКОЙ СРЕДЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

Преобладание нафталина над другими полиаренами также было характерно в этот период, даже в значительно большей степени, чем в 1998–2003 гг., что, вероятно, объясняется включением в анализ данных по Среднему Каспию. Загрязнение осадков акватории его западного побережья нафталином и его производными, которые имеют, как правило, нефтяное происхождение, скорее всего, обусловлено расположением на прилегающих территориях крупной портовой и нефтеперерабатывающей инфраструктуры, а также близостью оживленных судоходных трасс.

Сравнение данных, полученных в 1998-2003 гг. и 2012-2014 гг., с данными экспедиции КЭП 2000-2001 гг., приведенными в (Tolosa et al., 2004), показывает, что суммарное содержание ПАУ в донных отложениях российского сектора Каспийского моря, как и в случае УВ, увеличилось по сравнению с началом 2000-х гг., когда они были на уровне 6-345 нг/г. Однако оно все еще ниже концентраций ПАУ в осадках азербайджанской (338-2988 нг/г) и иранской (94-1789 нг/г) прибрежных зон (табл. 11.17).

**Таблица 11.17**

**Концентрации ШПАУ в донных отложениях разного местонахождения  
(нг/г сухого веса)**

Место исследования	Год исследования	Концентрация
Северный Каспий, Россия (данное исследование)	1998-2003	<0,03-134
Северный Каспий, Россия (данное исследование)	2012-2014	<0,03-699
Каспийское море (Tolosa et al., 2004)	Россия	2000
	Азербайджан	2000
	Иран	2001
	Казахстан	2001
Дельта р. Волги (Немировская, Бреховских, 2006)	2004	3,4-1057
Мелководная зона устьевого взморья р. Волги (Немировская, Бреховских, 2008)	2005	3,85-4800
Глубоководная зона Каспийского моря (Немировская и др., 2014)	2012	19-42
Северо-западная часть Персидского залива, Ирак (Tehrani et al., 2013)	2009-2010	216,6-26659
Промышленная зона Шуайба, Кувейт (Beg et al., 2003)	2002	5,65-1333,6
Дельта р. Янцзы, Китай (Yang et al., 2009)	2007	23,9-520,6
Бохайский залив, Китай (Hu et al., 2013)	2010	92,7-300,7
Ионическое море, Италия (Lerario et al. (2003)	2002	380-12750
Амурский залив, Японское море (Немировская, 2007)	2005	7,2-1100
Баренцево море, Норвегия и Россия (Dahle et al., 2009)	2001-2005	27-6026

ГЛАВА 11. УГЛЕВОДОРОДЫ В МОРСКОЙ СРЕДЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ  
КАСПИЙСКОГО МОРЯ

Суммарные концентрации ПАУ в период 2012-2014 гг. также ниже концентраций, обнаруженных в осадках дельтовых водотоков Волги (3,4-1057 нг/г) (Немировская, Бреховских, 2006) и прилегающей мелководной зоны устьевого взморья (3,85-4800 нг/г) (Немировская, Бреховских, 2008), но выше величин, обнаруженных И.А. Немировской с коллегами (2014) в открытой зоне моря (19-42 нг/г). По сравнению с морскими акваториями с высокой антропогенной нагрузкой содержание ПАУ в осадках северо-западной части Каспия было значительно ниже (табл. 11.17).

В настоящее время в России не существует нормативов качества морских ДО. В табл. 11.18 приводится оценка степени загрязнения ДО северо-западной части Каспийского моря с использованием уже упомянутых в главе 10 канадских стандартов.

**Таблица 11.18**  
**Оценка уровня загрязненности ДО северо-западной части Каспийского моря углеводородами по критериям канадских нормативов качества**

Вещество	1998-2003 гг.	2012-2014 гг.	Канадские стандарты качества морских ДО (ССМЕ, 2001)	
			Допустимый уровень	Уровень вероятных негативных последствий
УВ, мкг/г	след-56,1	1,0-114	-	-
ΣПАУ, нг/г	<0,03-134	<0,03-699	-	-
Нафталин	след-78,5	след-166	34,6	391
2-метилнафталин	след-14,8	след-2,98	20,2	201
Аценафтилен	-	след-4,19	5,87	128
Аценафтен	-	след-21,6	6,71	88,9
Флуорен	0,49-7,34	след-115,8	21,2	144
Фенантрен	след-1,37	след-10,8	86,7	544
Антрацен	след-8,54	след-25,6	46,9	245
Флуорантен	след-4,2	след-43,7	113	1494
Пирен	0,14-9,56	след-33,3	153	1398
Бенз/а/антрацен	след-8,54	след-36,8	74,8	693
Хризен	след-9,19	след-166	108	846
Бенз/а/пирен	след-11,6	след-20,4	88,8	763
Дибенз(а,һ)антрацен	-	след-5,2	6,22	135

Данные табл. 11.18 показывают, что в некоторых случаях концентрации нафталина в осадках превышали допустимый уровень канадских нормативов более чем в два раза в 1998-2003 гг., до 4,8 раз – в 2012-2014 гг.

Содержание других полиаренов в 1998-2003 гг. было ниже критических порогов канадских стандартов. В последние же годы в осадках исследуемого района отмечались превышения допустимых уровней по аценафтену и флуорену, однако их содержание и в этих случаях было ниже уровня вероятных негативных последствий (табл. 11.18).

Здесь также следует отметить, что содержание УВ в осадках этого района моря лишь в 2012-2014 гг. превышало в некоторых случаях допустимый уровень «голландских листов» (50 мкг/г), при этом было значительно ниже уровня необходимости вмешательства – 5000 мкг/г (СП 11-102-97). Суммарные концентрации ПАУ для обоих периодов не превышали критического порога голландских стандартов (1000 нг/г). Таким образом, можно констатировать, что донные отложения этого района относительно слабо загрязнены данными веществами.

Суммарная концентрация УВ в донных отложениях в 1998–2003 гг. превышала таковую в придонном слое воды в среднем в 330 раз (табл. 11.19), при этом наблюдалось снижение интенсивности концентрирования УВ в донных осадках к 2003 г. Накопление в осадках ПАУ имело несколько иную тенденцию: до 2001 г. отмечалось увеличение интенсивности концентрирования ПАУ в осадках, но затем к 2003 г. она существенно понизилась.

**Таблица 11.19**  
**Соотношение концентраций углеводородов в ДО к их концентрациям в придонном горизонте воды ( $\times 10^3$ ), 1998–2003 гг.**

Вещество	1998	1999	2000	2001	2002	2003	1998–2003
УВ	0,34	0,57	0,20	0,23	0,09	0,10	0,33
Сумма ПАУ	0,06	0,07	0,12	0,87	0,33	0,14	0,63

В период 2012-2014 гг. суммарная концентрация УВ и концентрации суммы ПАУ в донных отложениях в среднем превышали таковые в воде в 500 и 1210 раз соответственно (табл. 11.20).

**Таблица 11.20**  
**Соотношение концентраций углеводородов в ДО к их концентрациям в придонном горизонте воды ( $\times 10^3$ ), 2006–2010 гг.**

Вещество	2012	2013	2014	2012–2014
УВ	0,58	0,47	0,42	0,50
Сумма ПАУ	1,75	1,39	-	1,21

Данные табл. 11.20 показывают, что интенсивность концентрирования углеводородов в донных отложениях в этот период была выше, чем в 1998-2003 гг., особенно это заметно для ПАУ. Такое явление, по-видимому, объясняется снижением интенсивности гидродинамических процессов в последние годы в связи с уменьшением объема речных вод и соответственно ослаблением стоковых течений, снижением уровня Каспийского моря, смещением зон геохимического барьера в прибрежные районы.

Выше упоминалось, что содержание УВ, в том числе ПАУ, в осадках зависит от их литологического типа. В 1998–2003 гг. и 2012-2014 гг. проводился гранулометрический анализ состава донных отложений, результаты которого приведены в разделе 10.2 (табл. 10.20 и 10.21).

Расчет корреляционных связей между гранулометрическим составом осадков и УВ показал, что хотя коэффициенты не очень высокие, однако они являются значимыми при  $\alpha = 0,05$ , поскольку длина рядов значительна:  $n = 635$  для 1998-2003 гг. и 510 для 2012-2014 гг. (Дмитриев, 2009).

Основная масса ПАУ, вероятно, концентрируется в самой тонкодисперсной фракции осадков – менее 0,05-0,06 мм (коэффициенты корреляции составляли 0,3-0,43 в 1998-2003 гг. за исключением нафталина, и 0,38-0,56 в 2012-2014 гг., в том числе для нафталина - 0,4). В 2012-2014 гг. с этой фракцией были связаны также ОВ и УВ в целом ( $r = 0,6$  и 0,32 соответственно).

В период 1998-2003 гг. связь ОВ с тонкой фракцией была существенно слабее ( $r = 0,35$ ), в то время как для суммарных концентраций УВ была практически на том же уровне ( $r = 0,33$ ). Концентрирование УВ и ПАУ в осадках, сложенных алевритовыми (0,1–0,05 мм) и алеврито-пелитовыми (0,01–0,005 мм) илами неоднократно отмечалось в научной литературе (Белкина и др., 2008; Петрова и др., 2008).

В целом, можно отметить довольно низкую степень концентрирования ОВ и углеводородов, в том числе ПАУ, в осадках северо-западной части Каспийского моря. Это, вероятно, объясняется малыми скоростями осадконакопления в этом районе. Так, по данным Н.В. Козиной (2015), скорость осадконакопления здесь составляла в последние годы всего 0,18 мм/год.

Для обоих периодов наблюдений характерны высокие корреляции между концентрациями отдельных ПАУ, например, между антраценом и периленом (до 0,98), между антраценом и флуорантеном (до 0,88), между пиреном и хризенем (до 0,94), что, возможно, свидетельствует об их поступлении из одних и тех же источников.

## ГЛАВА 11. УГЛЕВОДОРОДЫ В МОРСКОЙ СРЕДЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

Некоторые полиарены (флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, перилен) показывали в 1998-2003 гг. значимую корреляцию и с общим содержанием углеводородов в осадках (до 0,46), а в 2012-2014 гг. корреляционные связи обнаружены только между УВ и концентрациями нафталина, и то довольно слабые ( $r = 0,32$ ).

Более точно определить, из каких источников ПАУ поступают в донные отложения исследуемой акватории, позволяют соотношения концентраций отдельных полиаренов (Yunker et al., 1996; Немировская, 2004). Расчеты таких соотношений приведены в таблице 11.21 для периодов 1998–2003 гг. и 2006–2010 гг.

**Таблица 11.21**

### Рассчитанные маркеры ПАУ

Пара- метр	(П+БП)/ (Ф+ХР)	П/ПЛ	%ПЛ от $\Sigma$ ПАУ	ФЛ/ (ФЛ+П)	Ф/АН	Н/Ф	БАН/ (БАН+ХР)
<b>1998–2003 гг.</b>							
Среднее	0,4	0,87	0,03	0,49	14,7	3,88	0,67
Диапазон	0,04- 5,16	0-8,35	0-0,4	0-0,8	2,21- 81,7	0-23,4	0-1
<b>2012–2014 гг.</b>							
Среднее	0,88	0,58	17,25	0,56	9,14	9,81	0,36
Диапазон	0-13,03	0-10,88	0-93,4	0-1	0-95,2	0-275	0-1

Маркеры пирогенных ПАУ показывают, что поступление этих полиаренов в ДО исследуемой акватории в среднем незначительно (соотношения  $(\text{П+БП})/(\text{Ф+ХР}) < 1$ ,  $\text{П/ПЛ} < 1$  для обоих периодов наблюдений). Однако в отдельных случаях их вклад может быть существенным, поскольку максимальные величины этих маркеров значительно превышают 1, к тому же соотношение  $\text{ФЛ}/(\text{ФЛ+П})$  даже в среднем меньше 1 (табл. 11.21). Преобладание флуорантена над пиреном указывает на то, что наиболее распространенным источником ПАУ является горение растительных остатков, древесины и т.п. Пограничные значения этого маркера (0,4–0,5), которые в целом и характерны для исследуемой акватории, могут указывать на смешанный генезис полиаренов (Yunker et al., 1999; 2002).

Индикаторы нефтяных полиаренов (соотношения  $\text{Ф/АН}$  и  $\text{Н/Ф}$ ) указывали на их значительный вклад в суммарное содержание ПАУ. Отношение  $\text{Ф/АН}$  в 1998-2003 гг. даже в среднем было выше 10, а максимум превышал 80, в 2012-2014 гг. - 90 (табл. 11.21). Это свидетельствует о значительном поступлении на акваторию свежих

нефтепродуктов и/или об активной трансформации аренов в диагенетических процессах (Немировская, 2004; Петрова и др., 2008).

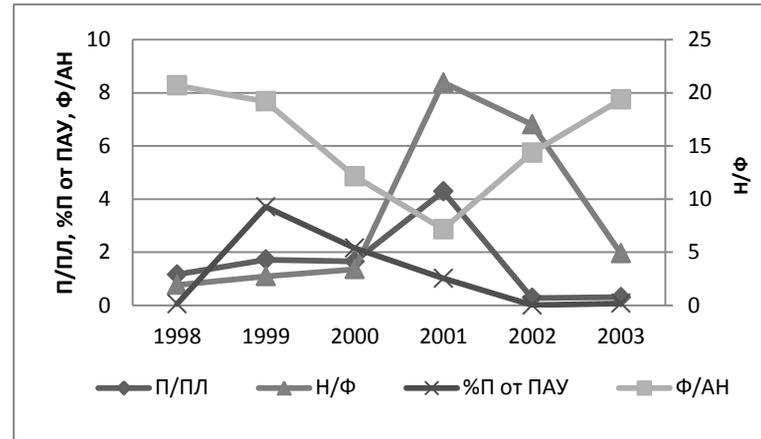
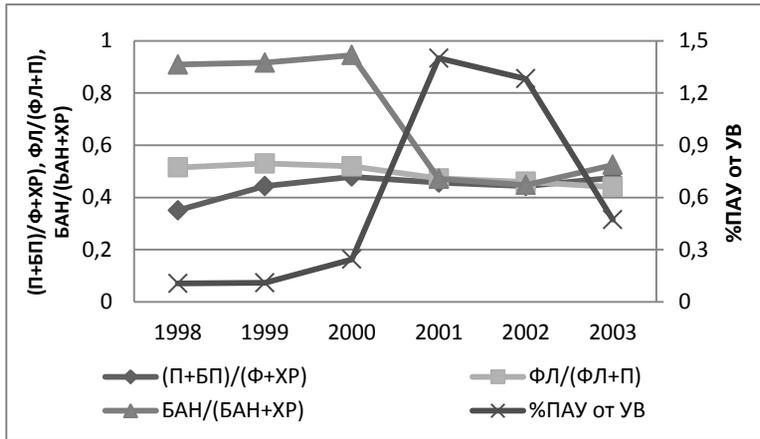
Наибольшие значения соотношения Н/Ф в 1998-2003 гг. отмечались, начиная с 2001 г., в это же время увеличилась и доля ПАУ в составе суммарных углеводородов. В 2012-2014 гг. влияние нефтяных полиаренов, маркирующих поступление свежих нефтепродуктов на акваторию, стало еще более заметным: соотношение Н/Ф в среднем составило 9,81 (табл. 11.21). Максимальное значение этого маркера было отмечено в 2012 г.

Как и для водной толщи (см. раздел 11.1), маркеры ПАУ донных отложений не являются постоянной величиной, и имеют довольно высокую межгодовую изменчивость (рис. 11.19). Она обусловлена значительной изменчивостью концентраций ПАУ донных осадках, которая определяется высокой динамичностью природной системы Каспийского моря и комплексной антропогенной нагрузкой на него.

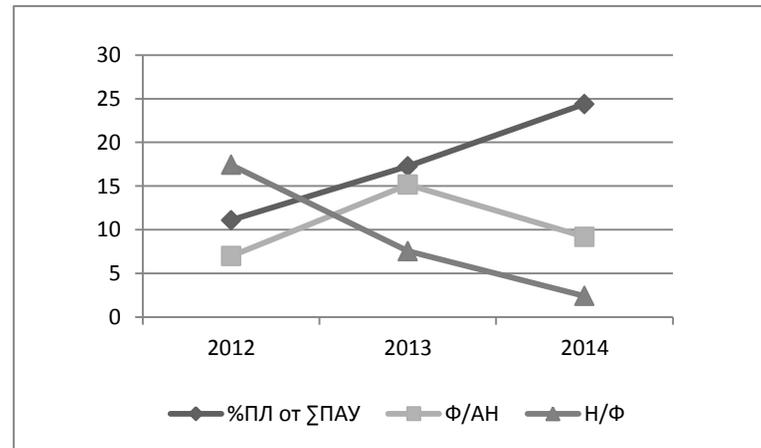
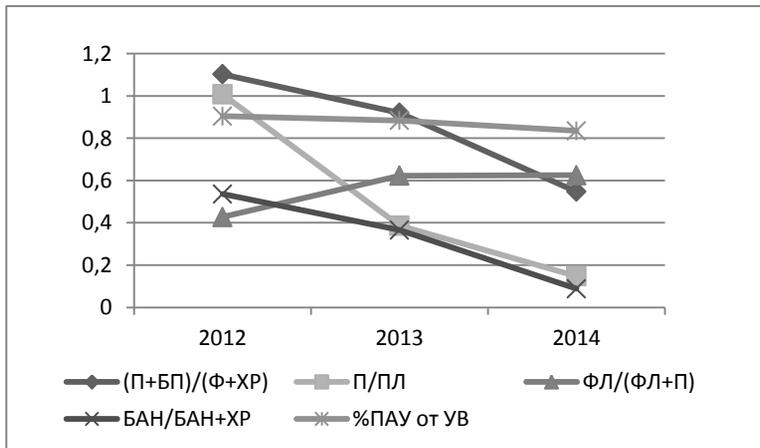
В 1998–2001 гг. для исследуемой акватории наблюдалось повышение доли ПАУ в составе УВ и рост доли ПАУ нефтяного происхождения, идентифицируемый по маркеру Н/Ф, затем с 2002 г. отмечалось их снижение (рис. 11.20, а). Синхронность хода этих двух маркеров позволяет предположить, что увеличение доли ПАУ в составе углеводородов произошло именно за счет роста доли полиаренов нефтяного происхождения.

Для периода 2012–2014 гг. (рис. 11.20, б) можно выделить общую тенденцию к снижению доли пирогенных и нефтяных ПАУ (маркеры (П+БП)/(Ф+ХР) и Н/Ф) при довольно стабильной величине общей доли ПАУ в составе суммарных углеводородов на уровне около 1%. Отметим также увеличение в составе ПАУ доли перилена, углеводорода преимущественно терригенного происхождения, повышенные концентрации которого, как уже говорилось выше, были характерны для прибрежных вод вдоль западного побережья Среднего Каспия.

При сравнении происхождения ПАУ в осадках северо-западной части моря с таковым в дельте р. Волги и на ее мелководном устьевом взморье, следует отметить, что в составе ПАУ глубоководной зоны влияние пирогенных полиаренов прослеживается в меньшей степени, а влияние ПАУ нефтяного происхождения становится более заметным, чем в дельтовых водотоках и на мелководье (табл. 11.22).



а)



б)

Рис. 11.20 Динамика маркеров ПАУ для донных отложений в 1998-2003 гг. (а) и 2012-2014 гг. (б)

ГЛАВА 11. УГЛЕВОДОРОДЫ В МОРСКОЙ СРЕДЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ  
КАСПИЙСКОГО МОРЯ

Таблица 11.22

**Сравнительный анализ маркеров ПАУ в донных отложениях**

Параметр	(П+БаП)/ (Ф+ХР)	П/ПЛ	% ПЛ от ΣПАУ	ФЛ/(ФЛ+П)	Ф/АН
<b>2003 г., западная часть устьевое взморья р. Волги (Немировская, Бреховских, 2008)</b>					
Среднее	0,77	–	6,65	–	8,4
Диапазон	0,08-3,2	–	2-23,4	–	1,5-20,9
<b>2004 г., дельта р. Волги (Немировская и др., 2006)</b>					
Среднее	2,77	-	2,03	–	21,41
Диапазон	0,28-6,7	-	0,32-20	–	7,9-37,7
<b>2005 г., устьевое взморье р. Волги (Немировская, Бреховских, 2008)</b>					
Среднее	2,31	3,43	–	0,61	4,31
Диапазон	0,03-10,87	0,1-8,1	–	0,34-0,99	0,8-21,7
<b>1998–2003 гг., данные мониторинга ЛУКОЙЛ</b>					
Среднее	0,4	0,87	2,8	0,49	14,74
Диапазон	0,04-5,16	0-8,35	0-40	0-0,8	2,21-81,71
<b>2012–2014 гг., данные Росгидромета</b>					
Среднее	0,88	0,58	17,25	0,56	9,14
Диапазон	0-13,03	0-10,88	0-93,4	0-1	0-95,2

В целом, анализ маркеров показывает, что в северо-западной части Каспийского моря УВ донных отложений имеют смешанный генезис, однако проявляется тенденция к увеличению вклада УВ нефтяного происхождения. Возможно, это обусловлено не только антропогенным загрязнением, но также и высачиванием ПАУ со дна моря. По некоторым оценкам (Немировская, 2004, 2013; US EPA, 2002), этот фактор играет значительную роль в загрязнении нефтью морских акваторий (его вклад варьирует от 0,47 до 8, млн. т/год).

## **ГЛАВА 12. ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА И ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В МОРСКОЙ СРЕДЕ СРЕДНЕГО И ЮЖНОГО КАСПИЯ**

### ***12.1 Органическое вещество как показатель качества и продуктивности морских вод***

Органическое вещество (ОВ) является интегральным показателем, поскольку характеризует трофность водоема и потенциальную обеспеченность пищей высших трофических уровней его экосистемы. В силу своих географических особенностей (меридиональной протяженности, климата, рельефа дна и т.д.) Каспийское море отличается разнообразием и высокой изменчивостью гидролого-гидрохимической структуры вод и биологической продуктивности, в том числе количественных и качественных показателей ОВ.

Особым отличием Каспийского моря являются значительные многолетние колебания уровня моря, положение которого за 180-летний период изменялось от  $-24,0$  м до  $-30,0$  м. Это оказывает большое влияние как на абиотические показатели экосистем Северного, Среднего и Южного Каспия, так и на их биоту (Катунин, 2014). Например, повышение уровня моря из-за ослабления вертикального перемешивания приводит к развитию гипоксии, в первую очередь в глубоководных районах, и появлению сероводорода в придонном слое, т.е. к изменению гидрохимического режима бассейна (Сапожников, Белов, 2003; Иванов и др., 2013; Серебренникова и др., 2015).

После резкого подъема уровня к 1995 г. до отметки  $-26,49$  м началось постепенное падение уровня с промежуточным подъемом в 2006 г до  $-27,07$  м. По данным Гидрометцентра РФ в 2015 г. положение уровня понизилось до  $-28,00$  м.

В этом разделе анализируются основные изменения количественных и качественных характеристик органического вещества в водах Каспийского моря, произошедшие в последние годы.

#### ***12.1.1 Пространственно-временное распределение органического вещества***

Первые работы, в которых были даны количественные оценки содержания ОВ в водах различных районов Каспийского моря, относятся к середине 30-х годов прошлого столетия (Дацко, 1959). Спустя тридцать лет А.С. Пахомовой и Б.М. Затучной было исследовано горизонтальное и

вертикальное распределение растворенного ОВ (РОВ) в водах Среднего и Южного Каспия (Пахомова, Затучная, 1966). Согласно их данным, концентрации РОВ в этих водах за 30 лет увеличились более чем на 330 мкМ. Однако повышенные значения могли быть результатом использования более совершенной методики при определении ОВ. Результаты этих исследований РОВ получены в период максимального снижения уровня моря и начальный период его подъема (конец 70-х - начало 80-х годов прошлого столетия). В 2005 г. сотрудниками ВНИРО опубликована работа (Агатова и др., 2005), в которой проанализированы данные пространственно-временной изменчивости количества и качества ОВ в водах Каспийского моря за 1995-2004 гг. – период относительной стабильности уровня после завершения 20-летнего подъема в конце 90-х годов прошлого столетия.

Для экосистемы Каспийского моря характерны высокие концентрации ОВ, пределы изменения которых значительны. Концентрации растворенного органического углерода (РОУ) по всей акватории изменяются от 420 до 1270 мкМ  $C_{орг}$ , а взвешенного органического углерода (ВОУ) – от 4 мкМ до 397 мкМ  $C_{орг}$  (Хачатурова, 1981; Агатова и др., 2005).

Каспийское море по физико-географическому положению и по рельефу дна делится на три основные части: северную, среднюю и южную. Неоднородность географического положения определяет и неоднородность гидрологических и гидрохимических условий, характерных для этих трех экосистем. Удобнее поэтому рассматривать изменчивость концентраций и состава ОВ отдельно в каждой из них (рис. 12.1).

**Северный Каспий** находится под значительным влиянием стока р. Волги. Эволюция ее органического материкового стока в дельте и на устьевом взморье подробно описана М.П. Максимовой и М.П. Метревели (1982). Согласно их данным, в дельте может аккумулироваться около половины ОВ, поступающего с волжским стоком. Исследования ВНИРО, проведенные в период последнего максимального поднятия уровня моря и его относительной стабилизации (1996-2004 гг.), показали, что концентрация РОВ постепенно уменьшается в водах р. Волги от верховья к низовью, т.е. от максимальных значений в Ивановском и Угличском водохранилище (2085-2333 мкМ  $C_{орг}$ ) до минимальных значений (750-833 мкМ  $C_{орг}$ ) около астраханского вододелителя.

Следует отметить, что такая же картина распределения ОВ в этом районе была получена Н.И. Торгуновой и И.А. Немировской летом 2016 г. во время совместного рейса ИО РАН и ВНИРО. Подобная закономерность была отмечена и В.И. Романенко (1984). Он показал, что хотя в Средне- и Нижневолжских водохранилищах в процессе фотосинтеза ОВ образуется больше, чем в Верхневолжских водохранилищах, содержание ОВ

уменьшается примерно на 500-600 мкМ  $C_{орг}$  по мере продвижения воды на юг из-за усиления деструкционных процессов с повышением температуры.

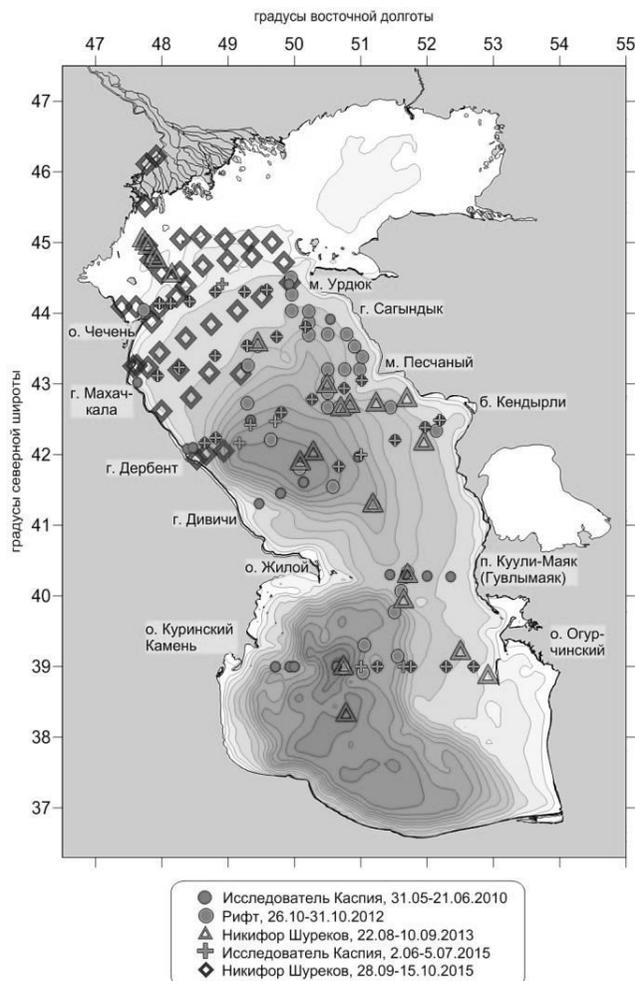


Рис. 12.1 Схема станций отбора проб в 2010-2015 гг.

Аналогичным образом в этих водах изменяются концентрации  $N_{орг}$  от 54-85 мкМ в верховье до 20-28 мкМ в низовье, и  $P_{орг}$ , от 5-4 мкМ до 0,7-1,0 мкМ, соответственно. Волжские воды постепенно обедняются и взвешенным ОВ. Максимальные концентрации ВОВ около Угличского водохранилища (333-500 мкМ  $C_{орг}$ ) падают до минимальных значений 58-75 мкМ  $C_{орг}$  в районе Волгоградского водохранилища.

В дельте Волги эти концентрации увеличиваются в 2 раза, вероятно, за счет увеличения биомассы микропланктона, т.к. концентрация взвешенного белка тоже увеличивается в 2 раза. Интересно, что здесь же почти в 2 раза увеличиваются концентрации общего органического азота и

фосфора, обуславливая величины отношений  $C/N$  и  $C/P$ , приближающиеся к отношениям, характерным для живых клеток.

Трансформированные волжские воды из аванделыты приходят в Северный Каспий с концентрациями растворенного  $C_{орг}$  и  $N_{орг}$  в 1,5-2 раза меньшими, чем в дельте (500-667 мкМ и 15-26 мкМ, соответственно), тогда как концентрации  $P_{орг}$  в них остаются практически неизменными (0,7-1,0 мкМ).

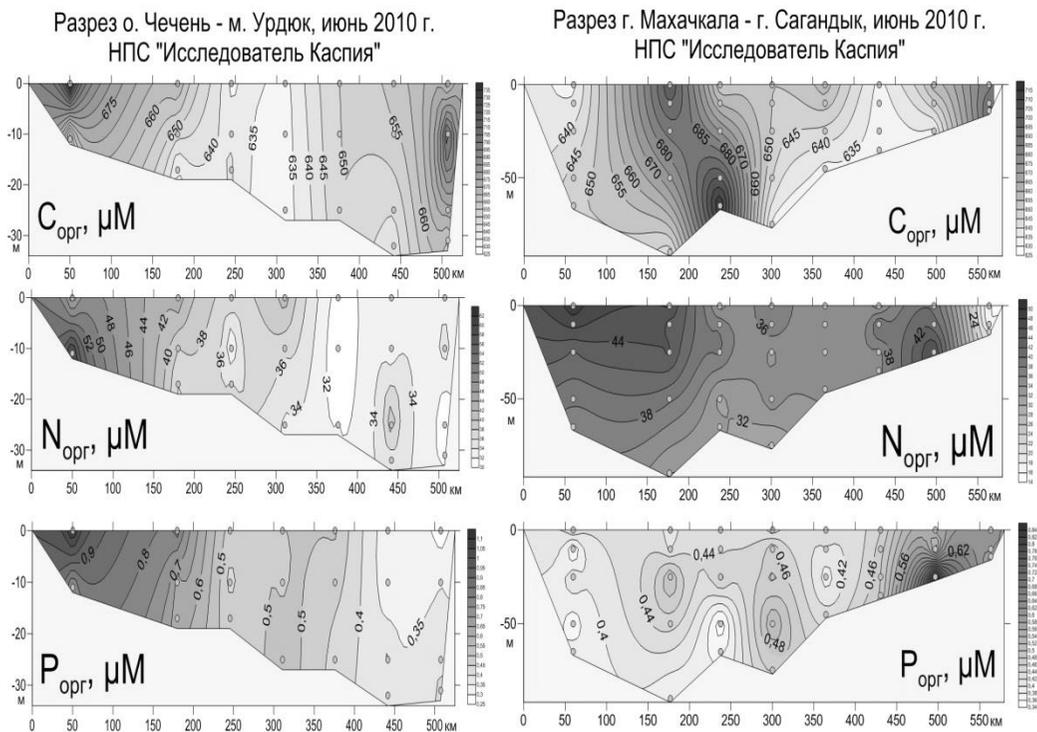
Помимо волжских вод, на содержание и распределение ОВ, а также на его элементный состав в водах собственно Северного Каспия большое влияние оказывают сток р. Урал, интенсивность обмена вода-дно и интенсивность продукционно-деструкционных процессов. Поэтому значения концентраций  $C_{орг}$ ,  $N_{орг}$  и  $P_{орг}$  по всей акватории изменяются в довольно широких пределах: от 417 мкМ до 1602 мкМ; от 12 мкМ до 89 мкМ и от 0,3 мкМ до 4,5 мкМ, соответственно, в зависимости от сезона и района работ (Агатова и др., 2005, 2017).

Следует отметить, что места поступления загрязняющих веществ с речным стоком на 90% сосредоточены в Северном Каспии.

Самые большие концентрации всех основных элементов ОВ и в период подъема, и в период опускания уровня моря зафиксированы вдоль западного берега, в районе наибольшего стока р. Волга, а также на границе Северного и Среднего Каспия. Минимальные значения характерны для центральной части бассейна (рис. 12.2). Вероятно, самый мощный сток волжских вод в западную часть этой акватории обуславливает здесь повышенное содержание  $C_{орг}$ ,  $N_{орг}$  и  $P_{орг}$  не только за счет поступления их с этими водами, но и за счет активизации продукционных процессов, которая часто наблюдается у фито- и бактериопланктона при смешении вод разного генезиса (Cauwet, 2002).

В восточной части акватории под воздействием стока р. Урал, который несет большое количество взвешенных веществ как органической, так и неорганической природы непосредственно в море (Леонов, Дубинин, 2001), по-видимому, происходит адсорбция и со-осаждение поверхностно-активных ОВ, содержащих азот и фосфор. Это приводит к высоким молярным отношениям  $C/N$  и особенно  $C/P$  в РОВ (27 и 800 соответственно).

Минимальные концентрации ОВ в центральной части Северного Каспия (417-525 мкМ  $C_{орг}$ ) возможно обусловлены тем, что скорость продукционных процессов на мелководье (глубина 2-4 м) намного меньше, чем скорость изъятия ОВ из воды в результате ветрового взмучивания. С увеличением глубины бассейна происходит и увеличение концентрации ОВ, достигающее максимальных значений на границе со Средним Каспием (рис. 12.2).



**Рис. 12.2 Концентрации и распределение основных элементов ОВ в мелководной области Среднего Каспия**

Интересно, что за последние 5 лет средние концентрации РОВ в водах Северного Каспия практически не изменились по сравнению с периодом поднятия уровня моря, тогда как средние концентрации  $N_{орг}$  и  $P_{орг}$  изменились заметно. Содержание  $N_{орг}$  увеличилось в 1,5 раза, а  $P_{орг}$  уменьшилось в 3 раза, т.е. произошло качественное изменение ОВ. Вероятно, в основном это связано с качественным изменением РОВ, приносимым волжскими водами. Ранее было показано, что из-за спада производства значительно сократилось количество загрязняющих веществ, выносимых р. Волгой (Митина, Малашенков, 2013).

Следует отметить, что в последний период регрессии в водах Северного Каспия от лета к осени происходит увеличение концентраций всех определяемых элементов РОВ. Однако по имеющимся данным трудно выделить, насколько эти увеличения связаны с сезонной, а насколько с межгодовой изменчивостью (табл. 12.1).

Скорее всего, основной является межгодовая изменчивость, т.к. согласно Д.Н. Катунину (2014) последнее понижение уровня моря сопровождалось увеличением первичного продуцирования в водах Северного Каспия (данные до 2011 г.).

ГЛАВА 12. ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА И ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В МОРСКОЙ СРЕДЕ СРЕДНЕГО И ЮЖНОГО КАСПИЯ

Таблица 12.1

Концентрации основных элементов РОВ и их соотношения в водах Каспийского моря в разные сезоны за последний период его регрессии

Регион	Дата	C <sub>орг</sub>	N <sub>орг</sub>	P <sub>орг</sub>	C/N	C/P	O <sub>2</sub> фотич. слой %
		мкМ	мкМ	мкМ			
Северный Каспий	июнь 2010	<u>656</u>	<u>35,3</u>	<u>0,50</u>	<u>19</u>	<u>1037</u>	<u>87</u>
		631-730	29,4-43,8	0,27-1,14	15-25	643-2453	44-107
	октябрь 2012	<u>811</u>	<u>83,3</u>	<u>0,70</u>	<u>9,8</u>	<u>1177</u>	
		706-1602	77,8-88,8	0,61-0,83	8,2-18	862-2356	
июнь 2015	<u>645</u>	<u>35,5</u>		<u>18</u>		<u>103</u>	
	605-695	28,1-41,9		16-22		49-117	
октябрь 2015	<u>694</u>	<u>36</u>		<u>19</u>		<u>97</u>	
	628-818	29,3-44,8		15-25		85-105	
Средний Каспий	июнь 2010	<u>643</u>	<u>26,3</u>	<u>0,44</u>	<u>24</u>	<u>1466</u>	<u>84</u>
		528-720	3,1-52,1	0,16-0,74	14-198	749-3059	59-122
	октябрь 2012	<u>846</u>	<u>73,0</u>	<u>0,39</u>	<u>12</u>	<u>2193</u>	<u>91</u>
		651-1130	38,7-100	0,25-1,52	8,0-25	697-3566	74-96
	август 2013	<u>714</u>	<u>12,5</u>		<u>57</u>		<u>93</u>
671-758	7,5-16,4		45-101		78-103		
июнь 2015	<u>636</u>	<u>35,2</u>		<u>18</u>		<u>109</u>	
	515-785	24,2-66,2		10-24		95-165	
	октябрь 2015	<u>656</u>	<u>31,0</u>		<u>22</u>		<u>106</u>
596-896		23,9-47,9		16-25		71-143	
Южный Каспий	июнь 2010	<u>643</u>	<u>36,7</u>	<u>0,51</u>	<u>17</u>	<u>1250</u>	<u>96</u>
		513-902	20,9-69,8	0,14-0,82	9,0-38	808-4248	56-130
	октябрь 2012	<u>827</u>	<u>89,5</u>	<u>0,44</u>	<u>9</u>	<u>1901</u>	<u>90</u>
		678-1063	27,3-148	0,25-1,80	5,0-15	1305-2866	82-93
август 2013	<u>737</u>	<u>11,4</u>		<u>78</u>		<u>97</u>	
604-902	4,5-16,5		42-145		92-107		
июнь 2015	<u>737</u>	<u>38,9</u>		<u>18</u>		<u>101</u>	
	586-1320	31,0-74,4		14-22		96-121	

Примечание. В числителе – средние значения, в знаменателе - диапазон изменений величин

С увеличением глубины бассейна на границе со Средним Каспием вертикальное распределение растворенного C<sub>орг</sub> очень неоднородно. Так на западном шельфе, где прослеживается наибольшее влияние волжских вод, происходит уменьшение его концентраций от поверхности ко дну, тогда как в центральной части значения этих концентраций ко дну увеличиваются (рис. 12.2).

Увеличение ОВ в придонном слое, вероятно, связано с интенсивным обменом вода-дно, а также зависит от интенсивности водообмена между Северным и Средним Каспием на Мангышлакском пороге.

**Средний Каспий** можно условно разделить на 4 основные области, отличные друг от друга по процессам, формирующим ОВ: мелководные –

северная часть и западный и восточный шельф, а также глубоководная - Дербентская котловина.

В северной части на распределение ОВ большое влияние оказывают трансформированные волжские и северокаспийские воды. Здесь значения концентраций РОУ могут изменяться практически в два раза (578-1130 мкМ), а концентрации  $N_{орг}$  и  $P_{орг}$  изменяются более, чем в 6 раз от 16,2 мкМ до 100 мкМ и от 0,25 мкМ до 1,53 мкМ соответственно. Такие большие диапазоны изменения концентраций основных элементов ОВ в этой области отмечались и в период подъема каспийских вод (Агатова и др., 2005). Район западной части Мангышлакского порога подвержен интенсивному влиянию трансформированных волжских вод, несущих высокие концентрации  $C_{орг}$ ,  $N_{орг}$  и  $P_{орг}$ . На принадлежность этих вод к трансформированному волжскому стоку указывает их пониженная соленость - менее 12,5‰. На востоке района Мангышлакского порога происходит, видимо, проникновение собственно северокаспийских вод с минимальными для всей северной области концентрациями этих элементов (рис. 12.2). Распространение  $C_{орг}$ ,  $N_{орг}$  и  $P_{орг}$  прослеживается в виде градиентной зоны вдоль восточного побережья вплоть до 43,25<sup>0</sup> с.ш.

В западной и восточной областях Среднего Каспия, как и в период подъема его уровня, на распределение РОВ особенно в фотическом слое большое влияние оказывают биотические факторы. Летом и осенью высокие значения концентраций  $C_{орг}$ ,  $N_{орг}$  и  $P_{орг}$  здесь определяются интенсивным первичным продуцированием, показателем которого является значительное пересыщение толщи вод до термоклина кислородом (105-165 %).

Как правило, по вертикали наибольшие концентрации  $C_{орг}$ ,  $N_{орг}$  и  $P_{орг}$  приурочены к слою максимального пересыщения вод кислородом и высоким концентрациям хлорофилла «а» (1,52-2,51 мг/ м<sup>3</sup>). Здесь же был обнаружен подповерхностный максимум хлорофилла «а» на глубинах от ~20 м до 40–60 м. Концентрация пигмента в этих слоях была в 2–3 раза выше, чем в верхнем перемешанном слое. Положение слоя, обогащенного хлорофиллом «а», приурочено к глубине залегания сезонного термоклина и обусловлено интенсивным развитием холодноводного (теневого) фитопланктона (Кравчишина и др., 2016).

Максимальные концентрации ОВ характерны для зоны апвеллинга в восточной области. Этот апвеллинг на траверзе м. Песчаный формируется под влиянием двух противотоков – потока трансформированных волжских вод, проникающих с севера, и потока южнокаспийских вод. Вообще в прибрежных районах наиболее динамичной восточной области можно наблюдать как равномерное распределение  $C_{орг}$  от поверхности до дна, так и небольшое уменьшение его концентраций с глубиной. Аналогичным образом здесь изменяются концентрации и  $N_{орг}$ , и  $P_{орг}$ .

На мелководье же западной области вертикальное распределение этих компонентов более неоднородно: значения концентраций могут практически не изменяться от поверхности до дна, либо уменьшаться, либо увеличиваться ко дну. Вероятно, это связано с большой изменчивостью гидрологического режима в этой акватории и, в основном, с интенсивностью поступления сюда трансформированных волжских вод.

В глубоководном районе Среднего Каспия концентрации  $C_{орг}$ , как правило, уменьшаются с глубиной, но иногда в придонном слое они увеличиваются на 50-100 мкМ по сравнению с концентрациями в вышележащем слое. Концентрации же  $N_{орг}$  здесь незначительно увеличиваются с глубиной или остаются неизменными как летом, так и осенью. Аналогичная картина характерна для вертикального распределения концентраций  $P_{орг}$  (рис. 12.3).

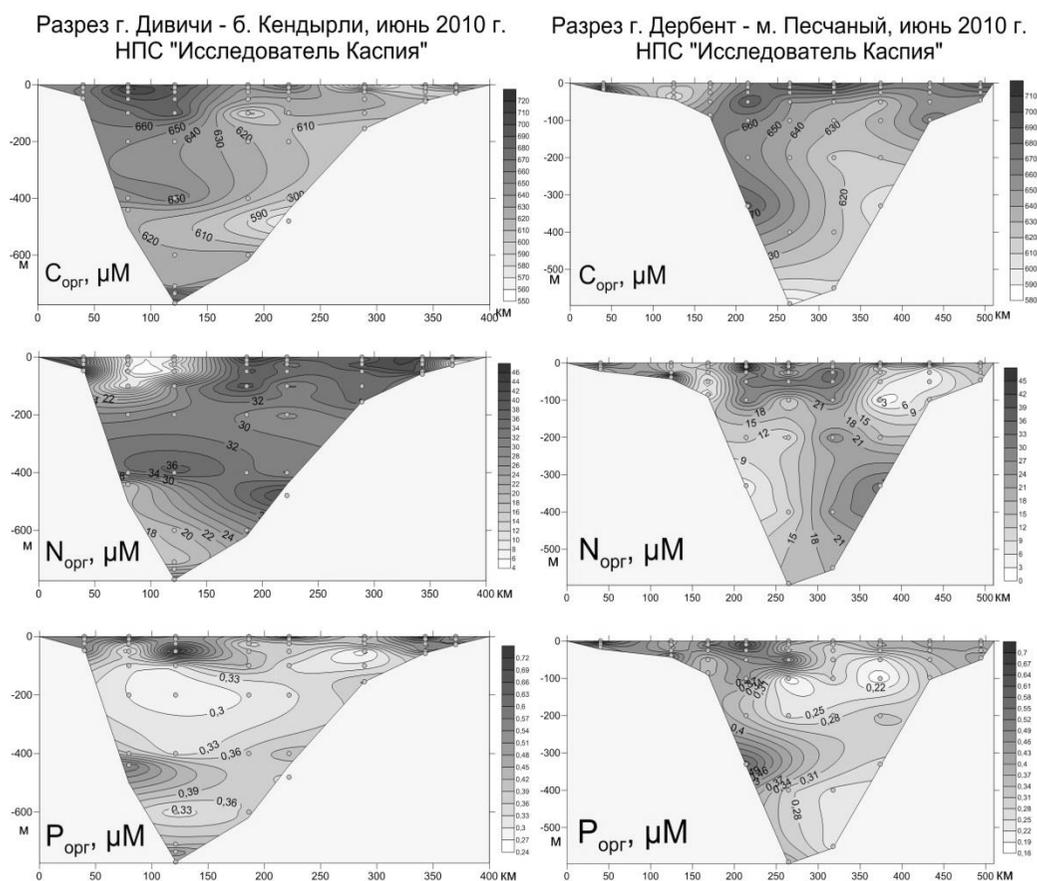
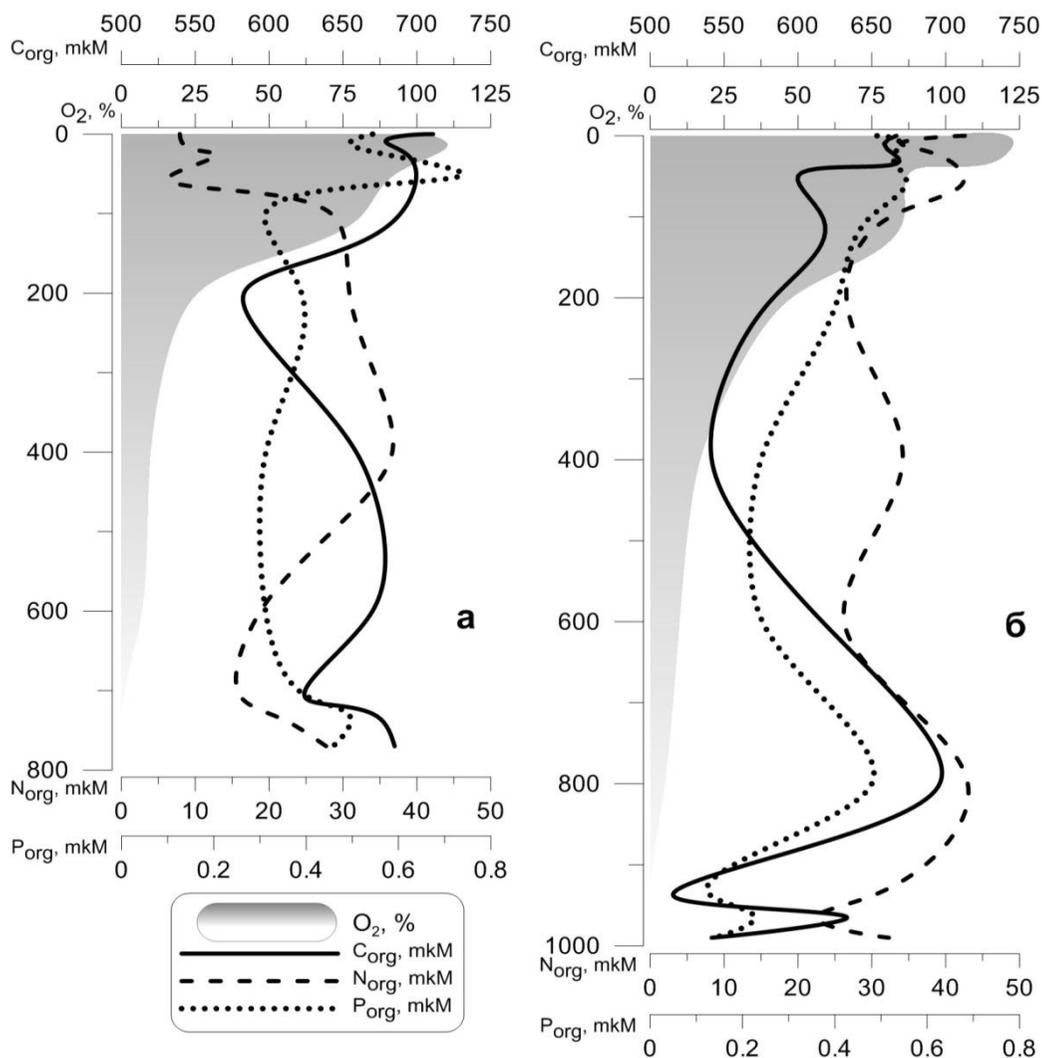


Рис. 12.3 Концентрации и распределение основных элементов ОВ в Дербентской впадине и на прилегающем шельфе

Следует отметить, что появление сероводорода в глубинных водах Дербентской впадины (640-770 м) сопровождается увеличением концентраций  $C_{\text{орг}}$ ,  $N_{\text{орг}}$  и  $P_{\text{орг}}$  на этих горизонтах по сравнению с вышележащим слоем (рис. 12.4а). Можно предположить, что здесь наряду с аэробной активно начинает развиваться анаэробная микрофлора, что приводит к увеличению этих показателей (Lein et al., 2014).



**Рис. 12.4** Вертикальное распределение кислорода и основных элементов ОВ в глубоководных впадинах Каспийского моря: а) Дербентская впадина; б) Южно-Каспийская впадина

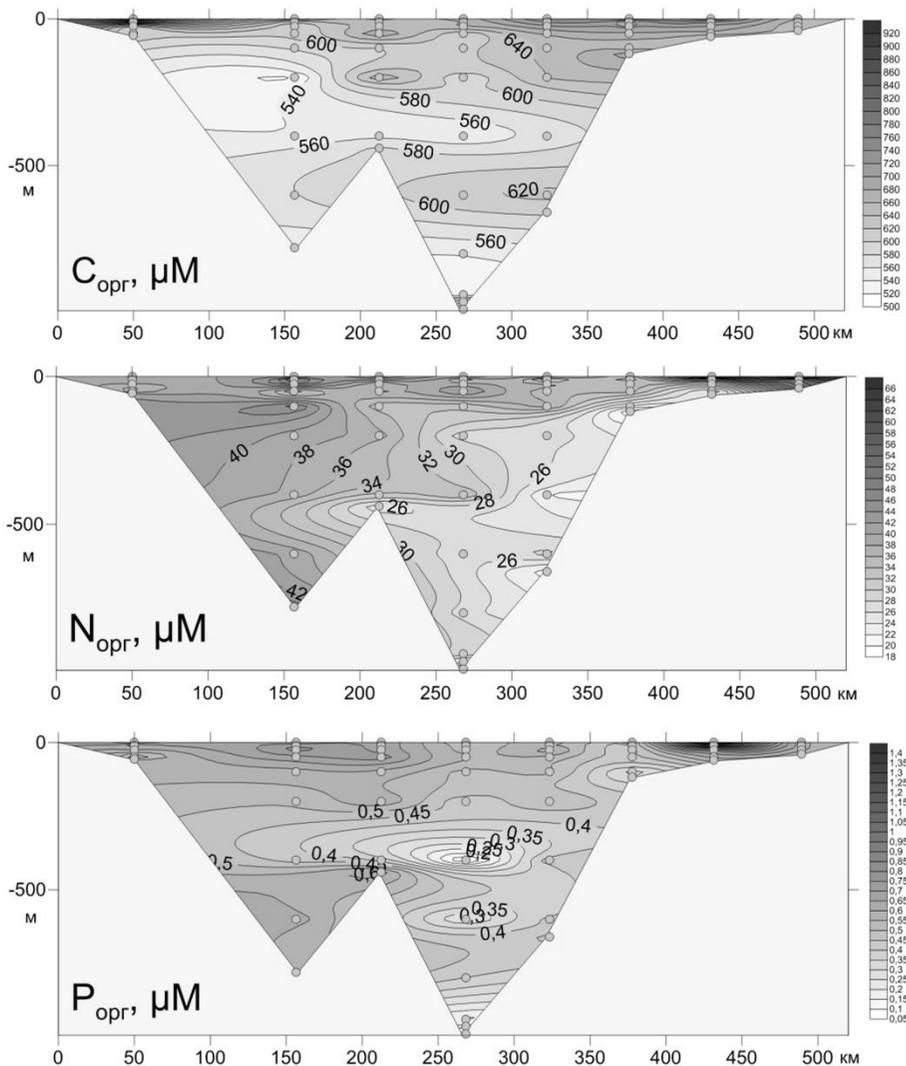
Интересно, что в отличие от последнего периода подъема уровня моря, когда в летние месяцы продуктивность фитопланктона была выше, чем в осенние, что и определяло более высокие концентрации РОВ летом,

(Агатова и др., 2005), в настоящий период снижения уровня моря концентрации РОВ ниже летом, чем осенью по всей исследованной акватории Среднего Каспия (табл. 12.1). Однако данные по пересыщению вод фотического слоя кислородом указывают на то, что интенсивность первичного продуцирования в эти сезоны была, пожалуй, одинаковой. Скорее всего, осеннее увеличение концентраций растворенного  $C_{орг}$  происходит за счет активного гидролиза взвешенного ОВ. Более сильное вертикальное перемешивание в период понижения уровня моря может способствовать и вовлечению в этот процесс ОВ осадков шельфа.

В зависимости от интенсивности первичного продуцирования меняется и молярное соотношение С/Р и С/Н в РОВ. Так, в период интенсивного фотосинтеза ОВ обогащается и азотом, и фосфором, и эти молярные соотношения, как правило, для РОВ фотического слоя меньше, чем для глубинных слоев. Однако в тех районах Среднего Каспия, где происходит нефтедобыча или проходят интенсивные судоходные трассы (западный шельф и Дербентская впадина), часто в поверхностных водах наблюдаются очень высокие значения С/Н отношений (43-90), которые увеличиваются с глубиной до 100-198. Эти значения намного превосходят отношения Редфильда для ОВ в море (Redfield et al., 1963). Такие большие величины могут быть связаны с загрязнением в этих местах РОВ углеводородами, поэтому значения молярных отношений С/Н в РОВ могут служить показателем уровня такого загрязнения акватории. Следует отметить, что по всему Среднему Каспию во все сезоны очень редки величины С/Н близкие к классическим величинам (8-10). В основном их значения колеблются в пределах 15-25, так же как и в РОВ Северного Каспия.

Аналогично периоду поднятия уровня моря в этот период понижения уровня РОВ особенно обеднено фосфатами и особенно осенью, что проявляется в увеличении средних значений С/Р от 1466 летом до 2193 осенью. Интересно, что в период поднятия уровня моря летом эти показатели изменялись в пределах 300-800, т.е. были гораздо ближе к классическим значениям Редфильда.

**Южный Каспий** является самой глубоководной частью Каспийского моря. Он довольно интенсивно обменивается водами со Средним Каспием. Сюда из Среднего Каспия через Апшеронский порог поступают глубинные воды, которые содержат меньшие концентрации ОВ, чем поверхностные воды. Тогда как из Южного Каспия в Средний поступают поверхностные воды (Каспийское море, 1990). Однако по средним данным за исследуемый период концентрации  $C_{орг}$ ,  $N_{орг}$  и  $P_{орг}$  в южных водах немного выше, чем в северо- и среднекаспийских водах (рис. 12.5, табл. 12.1).



**Рис. 12.5 Концентрации и распределение основных элементов ОВ в Южном Каспии (о. Куринский Камень – о. Огурчинский), июнь 2010 г.**

Интересно отметить, что средние многолетние концентрации  $N_{org}$  до проникновения гребневика *Mnemiopsis leidyi* в каспийские воды (конец 80-х годов прошлого века) были в Южном Каспии также выше, а после его вселения и вплоть до 2008 г. стали ниже, чем в Среднем Каспии. Средние же многолетние концентрации  $P_{org}$  были всегда выше в южных водах (Катунин, 2014). Возможно, это связано с выбросами фосфора во время извержения грязевых вулканов, число которых здесь превышает 150 (Алиев, 2014).

Значения концентраций  $C_{орг}$  в этих водах изменяются в пределах 417-1320 мкМ,  $N_{орг}$  - от 5 до 148 мкМ и  $P_{орг}$  в пределах 0,14-2,51 мкМ. Области максимальных концентраций характерны для фотического слоя и районов интенсивной добычи нефти, как летом, так и осенью (рис. 12.5).

В настоящий период снижения уровня моря для Южного Каспия, также как и для Среднего, характерны более низкие концентрации РОВ летом, чем осенью (табл. 12.1). Однако данные по насыщению вод фотического слоя кислородом указывают на то, что интенсивность ПП в летний сезон была выше (содержание  $O_2$  до 130%), чем осенью (средняя величина насыщения 90%  $O_2$ ). Скорее всего, осеннее увеличение концентраций растворенного  $C_{орг}$  может быть связано с интенсификацией добычи нефти и с вулканической деятельностью в южных водах. Следует отметить, что в этом районе воды обогащены также аммонийным азотом и железом.

Так же как и в Среднем Каспии, характер вертикального распределения  $C_{орг}$  здесь меняется в зависимости от интенсивности биологических процессов (как автотрофных, так и гетеротрофных). Летом, когда активны процессы первичного продуцирования ОВ, максимальные концентрации  $C_{орг}$  характерны для слоя 10–60 м, уменьшаясь с глубиной (рис. 12.5). Аналогичным образом по вертикали в это время изменяются и концентрации  $N_{орг}$  и  $P_{орг}$ . Осенью, когда интенсивность продукционных процессов затихает, на характер вертикального распределения этих элементов в большей степени влияют гидрологические процессы и интенсивность деструкционных процессов. Поэтому картина вертикального распределения  $C_{орг}$ ,  $P_{орг}$  и  $N_{орг}$  довольно разнообразна. В западных и восточных прибрежных районах можно наблюдать как равномерное распределение  $C_{орг}$  от поверхности до дна, так и уменьшение его концентраций с глубиной. В глубоководных районах концентрации уменьшаются с глубиной, однако, в слое появления сероводорода увеличиваются концентрации всех трех элементов по сравнению с их концентрациями в вышележащем слое. Иногда в придонном слое можно наблюдать и увеличение концентраций  $C_{орг}$  (рис. 12.4б), скорее всего за счет высачивания УВ (Немировская, 2016).

Здесь следует упомянуть еще одну особенность вертикального распределения  $C_{орг}$ , которая уже отмечалась ранее для периода подъема уровня моря (Агатова и др., 2005), как правило, увеличение концентрации в слое 50-200 м. Особенно ярко это проявляется на западе в районе 50° в.д. и, вероятно, связано с проникновением сюда средне-каспийских или, даже, трансформированных северо-каспийских вод (Гидрометеорология и гидрохимия..., 1996), показателем которых служит более низкая (на 0,10-0,25‰) соленость в данном слое. С одной стороны, эти воды могут изначально содержать более высокие концентрации ОВ, а с другой, - при

смешении вод разного генезиса в области смешения значительно увеличивается биомасса микро- и пикопланктона, что приводит также к увеличению концентраций РОВ и ВОВ (Агатова и др., 2002).

Вертикальное распределение концентраций  $N_{орг}$  во всех районах Южного Каспия почти аналогично распределению  $C_{орг}$ . В глубоководных его районах так же, как и в Дербентской впадине, на границе появления сероводорода происходит увеличение концентраций  $C_{орг}$ ,  $N_{орг}$  и  $P_{орг}$ . Летом, особенно на шельфе, концентрации  $P_{орг}$  в придонном слое могут увеличиться на 0,5-1,0 мкМ по сравнению с концентрациями в вышележащем слое, возможно, за счет фотосинтетической активности в это время фитобентоса.

Значения молярных отношений C/N в Южном Каспии за период последних исследований колебались в очень широких пределах (5-145), и величина этого предела гораздо выше, чем в период трансгрессии моря (14-46). Минимальные значения и летом, и осенью характерны для фотического слоя, а высокие – для придонного. Правда, иногда в придонном слое величины этого отношения практически равны классическим значениям, особенно на шельфе, где активны процессы обмена вода-дно. Высокие значения C/N (42-145) были получены в августе 2013 г. для района с координатами 38,98<sup>0</sup>с.ш. 50,74<sup>0</sup>в.д. Максимальные величины (136-145) зарегистрированы на глубинах 350-500 м, при общей глубине 1000 м. Вероятно, в эту область было большое поступление УВ либо за счет извержения подводных вулканов, либо за счет приноса их сюда глубинными течениями из мест активных нефтеразработок на шельфе.

В Южном Каспии РОВ, также как и по всему морю, очень обеднено фосфатами. Значения молярных отношений C/P могут в десятки раз превышать классические значения Редфильда. Как правило, осенью эти значения выше, чем весной (табл. 12.1). Трудно выделить какие-либо закономерности в изменении этих величин по вертикали. Однако можно отметить, что максимальные значения характерны для придонных слоев.

### ***12.1.2 Распределение основных биохимических компонентов РОВ и ВОВ***

Роль биотических и абиотических факторов среды наиболее ярко проявляется в распределении биохимических компонентов ОВ, как растворённых так и взвешенных. К сожалению, очень мало данных по биохимическому составу РОВ и ВОВ в водах Каспийского моря. Пионерами этих исследований являются сотрудники ВНИРО. Впервые биохимический состав ВОВ по всей акватории был изучен Т.А. Хачатуровой (1981) в 70-х годах прошлого столетия. Согласно ее данным

основную часть ВОВ составляют липиды, на втором месте белки, далее углеводы и другие органические компоненты. Разнообразие распределения и биохимического состава ВОВ обусловлены большими климатическими различиями между северной и южной частью, неравномерным воздействием стока рек, сложной геоморфологией дна, особенностями гидрологического режима, а также пространственной и временной изменчивостью фауны и флоры в различных районах моря.

По данным, полученным спустя более 20 лет после Т.А. Хачатуровой, к сожалению, только для Среднего Каспия, липиды и белки остаются основными биохимическими компонентами ВОВ. Вклад липидов во взвешенное ОВ в среднем составляет 43%, белка – 28%, углеводов – 21%, а нуклеиновых кислот и азотистых оснований (НКА) – 5%. Пространственное распределение этих компонентов в Среднем Каспии, за исключением северной части (где велико влияние стока трансформированных волжских и северокаспийских вод), коррелирует с интенсивностью продукционно-деструкционных процессов. Например, в августе в зоне апвеллинга у восточного побережья, где в поверхностных водах уже прошел пик цветения и наблюдались минимальные величины ПП, зафиксированы минимальные концентрации углеводов, белка и липидов. Интенсивный же фотосинтез происходил в слое 10-30 м, где отмечены максимальные концентрации хлорофилла «а» и всех взвешенных биохимических компонентов, что указывает на интенсивное развитие на этих глубинах как автотрофной, так и гетеротрофной микрофлоры (Агатова и др., 2005).

Наблюдаемые максимальные концентрации основных биохимических компонентов ВОВ на севере исследованной акватории, в основном, определяются физико-химическими процессами сорбции их на частичках взвеси, большое количество которой поступает со стоком трансформированных волжских и северокаспийских вод. В распределении ВОВ по всей исследованной акватории прослеживается тенденция уменьшения концентраций с севера на юг. Особенно резко выражены уменьшения концентраций взвешенного белка (в 5-10 раз), что указывает на значительное уменьшение биомассы микропланктона с севера на юг. Следует отметить, что двадцатью годами раньше, изучая сезонную изменчивость бактериопланктона Среднего и Южного Каспия, М.И. Новожилова и Л.Е. Попова (1984) наблюдали летом аналогичное распределение биомассы микропланктона. Интересно, что во все сезоны для районов интенсивной добычи нефти характерны большие скопления бактериопланктона, который способен интенсивно усваивать нефтяные углеводороды (Новожилова, Попова, 1984).

Наряду с углеводами липиды являются основным биохимическим компонентом не только ВОВ, но и РОВ (Агатова и др., 2005). В некоторых

районах сумма углеводов и липидов составляет более 70% РОВ. Такой большой вклад липидов в ОВ Каспийского моря указывает на определяющую роль в их составе УВ.

Концентрации растворенных углеводов колеблются в пределах 0,43-7,62 мг/л. Как правило, максимальные концентрации приурочены к восточному побережью (рис. 12.6) к зоне апвеллинга и отражают интенсивность процессов ПП здесь. По мере продвижения от шельфовых районов к пелагиали наблюдается уменьшение концентраций, что указывает, в основном на угасание процессов первичного продуцирования в этом направлении.

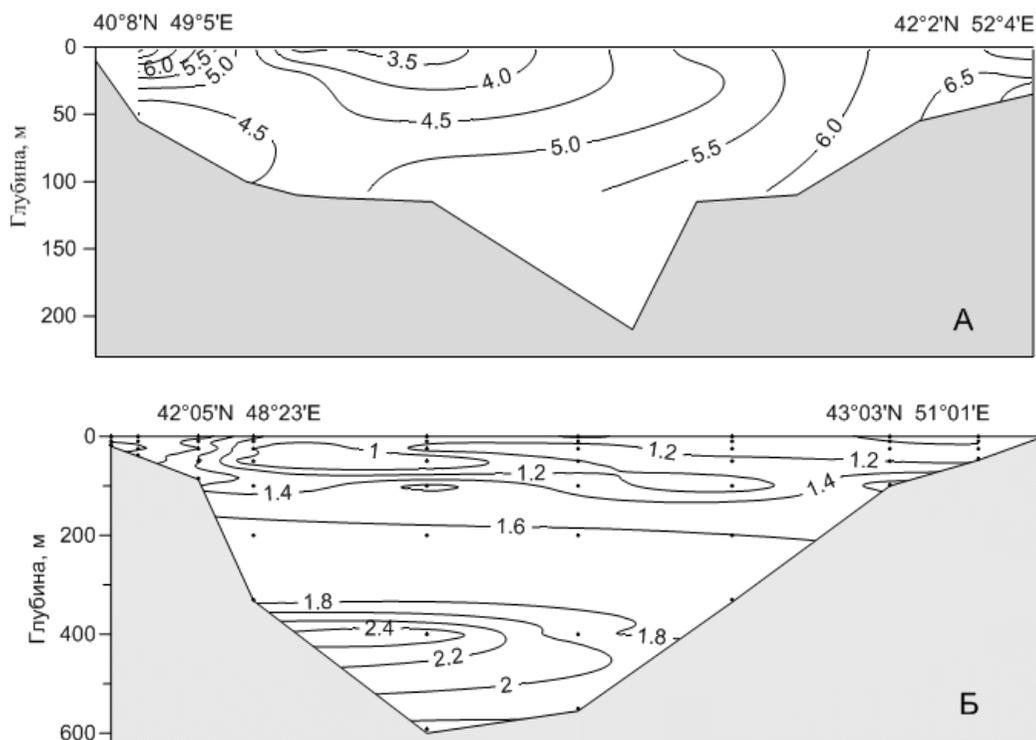


Рис. 12.6 Распределение растворенных углеводов в Каспийском море: А – 1995 г., Б – 2010 г.

На границе Северного и Среднего Каспия распределение концентраций растворённых углеводов отражает проникновение трансформированных волжских и северокаспийских вод. Причём, трансформированные волжские воды несут в себе повышенные концентрации углеводов, а собственно северокаспийские - пониженные. Отмеченные повышенные концентрации растворённых углеводов, равно как и растворённых липидов у западного побережья связано, вероятно, с

влиянием нефтяного загрязнения. Маркерами распределения УВ могут служить и углеводоподобные соединения, которые образуются в результате полимеризации углеводов метанового ряда (Reid, Orgel, 1969). Действительно, практически на всей исследованной акватории Каспия можно было наблюдать увеличение концентраций углеводов после скачка плотности ко дну. Особенно значительны эти увеличения были в центральной части Дербентской впадины и на западном шельфе, а также в Южно-Каспийской впадине (рис. 12.6). Причем, в глубоководных районах, как правило, самые большие концентрации углеводов зафиксированы не в придонном слое, а в слое 300-800 м. Это еще раз подтверждает предположение о поступлении УВ из шельфовой зоны в глубоководную в результате склонового каскадинга.

К сожалению, в современный период снижения уровня такими данными мы располагаем только для лета 2010 г. Следует отметить, что летом 1995 г. в период интенсивного подъема уровня моря, средние концентрации растворенных углеводов в фотическом слое этой акватории были больше чем в 3 раза выше летних концентраций 2010 г., т.е. ПП в период подъема здесь была выше, чем в период снижения уровня моря (Агатова и др., 2005).

Ранее в работе Митиной Н.Н. и Малашенкова Б.М. (2013) в результате анализа многолетних данных (1933-2004 гг.) по состоянию экосистемы Северного Каспия было показано, что в период снижения уровня моря происходит уменьшение биомассы фитопланктона и увеличение биомассы зоопланктона и бентоса. Вероятно, такая закономерность распространяется и на экосистему Среднего и Южного Каспия. Однако, как уже упоминалось выше, согласно Д.Н. Катунину (2014), последнее понижение уровня моря сопровождалось увеличением первичного продукции в водах Северного Каспия (данные до 2011 г.).

Трансформированные волжские и северокаспийские воды, проникающие в Средний Каспий, также отличаются по концентрациям растворённых липидов и содержанию НКА. Для пространственного распределения растворенных липидов характерна общая тенденция увеличения их концентрации с востока на запад. Причём, в районах с интенсивным первичным продуцированием их концентрации минимальны - до 10% от РОВ.

Районом самых высоких концентраций растворённых липидов является область антициклона в центральной части Среднего Каспия. Здесь концентрации липидов составили 4-5 мг/л, с характерным для этой области максимумом в подповерхностных горизонтах (11,7 мг/л).

Большие концентрации НКА, отмеченные по всему исследованному району моря (1,12-2,24 мг/л), являются, с одной стороны, показателем высокой продуктивности высших трофических уровней, а с другой -

указывают на значительное поступление азотистых оснований с терригенным стоком.

Максимум концентраций НКА наблюдался в приглубом районе Среднего Каспия, который наиболее подвержен влиянию северокаспийских вод, богатых ОВ, вследствие постоянного наполнения их волжским стоком, в котором концентрации НКА были практически на порядок выше наблюдаемых в Каспийском море. Значения концентраций растворенных НКА в этом районе превышают 2,2 мг/л, что является максимумом для всей акватории.

В целом по исследуемой акватории тенденция распределения концентраций НКА характеризовалась уменьшением с севера к центральным и восточным районам Среднего Каспия и последующим повышением к югу в области проникновения южнокаспийских вод.

Таким образом, содержание и распределение ОВ на акватории Каспийского моря определяется в Северном и на севере Среднего Каспия в основном гидрологическими факторами, а именно - проникновением трансформированных волжских и северокаспийских вод; а на остальной акватории - биологическими факторами, прежде всего интенсивностью продукционно-деструкционных процессов.

### ***12.1.3 Скорости трансформации органического вещества и регенерации биогенных элементов***

Впервые изучение скоростей окислительно-восстановительных процессов и гидролитических процессов расщепления фосфор-органических соединений было проведено в водах Северного и Среднего Каспия в августе–сентябре 1995 г.

Измерение активности ферментов ЭТС и фосфатазы во фракции взвеси показало, что здесь происходит интенсивное преобразование ОВ.

В таблице 12.2 представлены данные по активности соответствующих ферментов в исследованных районах Каспийского моря.

**Активность ферментов ЭТС.** Исследованные районы Каспийского моря характеризуются значительной пространственной изменчивостью величин общей и удельной активностей ферментов ЭТС (табл. 12.2). Самые высокие скорости потребления кислорода отмечены в области маргинального фильтра между волжскими и каспийскими водами. Здесь наблюдаются и самые большие пределы изменения активности ЭТС.

Интенсивность окислительных процессов в поверхностном слое в 2-4 раза ниже, чем в придонном (5,3-66 и 20-134 мклО<sub>2</sub>/л·ч, соответственно).

Таблица 12.2

## Средние значения активности ферментов ЭТС и щелочной фосфатазы в водах Каспийского моря

Фермент		Н м	Маргиналь- ный фильтр	Мангышлакский порог	Восточный шельф	Восточный апвеллинг	Западный шельф	Дербентская впадина
Ферменты ЭТС	общая активность мклО <sub>2</sub> /л·ч	0-5	38.2	13.7	22.8	26.9	11.2	15.6
		10-25	65.1	-	23.3	32.2	27.3	22.3
		30-50	-	15.3	17.3	22.7	54.3	11.6
		60-100	-	-	-	11.5	6.0	5.7
	удельная активность мклО <sub>2</sub> /ч·мг белка	0-5	98	91	165	294	158	159
		10-25	107	-	138	272	297	208
		30-50	-	108	348	307	572	119
		60-100	-	-	-	353	300	345
<i>Т оборота ОВ (Т<sub>ов</sub>), сут.</i>		0-5	42	63	39	38	68	51
		10-25	29	-	52	35	27	62
		30-50	-	64	91	33	12	115
		60-100	-	-	-	68	128	328
Щелочная фосфатаза	общая активность μМ Р/л·ч	0-5	0.190	0.107	0.200	0.138	0.121	0.105
		10-25	0.321	0.053	0.192	0.198	0.146	0.180
		30-50	-	0.059	0.079	0.074	0.167	0.069
		60-100	-	-	-	0.074	0.056	0.037
	удельная активность μМ Р/ч·мг белка	0-5	0.668	0.691	1.100	1.520	1.716	1.031
		10-25	0.726	0.361	0.898	1.720	1.653	1.602
		30-50	-	0.644	1.267	1.091	1.768	0.725
		60-100	-	-	-	2.202	2.745	1.161
<i>Т минерализации фосфора, ч</i>		0-5	25	14	7	10	14	11
		10-25	7	33	10	9	11	13
		30-50	-	19	11	7	11	23
		60-100	-	-	-	21	20	34

Такие высокие скорости потребления кислорода объясняются скоплением микро-гетеротрофов, биомасса которых возрастает при смешении вод разного генезиса (Агатова и др., 2005), и которые образуют биологический барьер в области маргинального фильтра (Лисицын, 1994), а в придонном слое к окислению ОВ может подключаться еще и микробентос. Несмотря на небольшие глубины в этом районе (14-16 м) при таких значительных скоростях потребления кислорода в придонных водах может понизиться насыщение кислородом до 70% - 38%.

На Мангышлакском пороге средние скорости потребления  $O_2$  уменьшаются в 2-4 раза, значительно уменьшаются и пределы изменения величин этих скоростей как в поверхностных, так и в придонных водах (10-17 и 9,3-21,3 мкл $O_2$ /л·ч, соответственно). При этом средние величины удельных активностей остаются практически такими же, как и в области маргинального фильтра. Это значит, что в этом районе значительно сокращается численность микро-гетеротрофов, способных потреблять кислород, но активность оставшихся клеток не изменяется.

В поверхностных водах восточного шельфа скорости окисления ОВ практически в 2 раза выше, чем в поверхностных водах Мангышлакского порога, Дербентской впадины и западного шельфа. Это происходит главным образом за счет большего содержания в этих водах микрогетеротрофов, потребляющих кислород. Однако в районе восточного апвеллинга повышенные скорости потребления кислорода связаны с увеличением ЭТС<sub>уд</sub>, т.е., скорее всего, с увеличением окислительно-восстановительной активности самих клеток гетеротрофного микропланктона. Если высокие значения ЭТС<sub>уд</sub> характерны для всего столба воды в районе апвеллинга (200 – 536 мкл $O_2$ /ч·мг белка), то в других районах восточного шельфа такие величины ЭТС<sub>уд</sub> зафиксированы только в придонном слое. На западном же шельфе этот показатель увеличивается в слое 10-25 м, оставаясь высоким до дна.

В водах Дербентской впадины, в которых измерения активности ферментов ЭТС были сделаны, к сожалению, только до 100 м, максимальная скорость потребления кислорода характерна для скачка плотности за счет увеличения в этом слое не только количества, но и активности микрогетеротрофов. К 100 м эти скорости падают в 4 раза, несмотря на высокую активность потребления кислорода клеткой (ЭТС<sub>уд</sub> 220-557 мкл $O_2$ /ч·мг белка), за счет значительного уменьшения количества гетеротрофного микропланктона, способного на такое потребление.

Определение скоростей реакций, катализируемых ферментами ЭТС, позволило оценить время распада ОВ в исследуемых районах. Широкий диапазон значений общей активности ЭТС и концентраций ОВ обусловил и большие колебания времени полного окисления ОВ – от 5 до 1138 сут. Полученные максимальные значения активностей ЭТС в области

маргинального фильтра, несмотря на высокие концентрации растворенного и взвешенного ОВ, определяют здесь низкие времена рециклинга ОВ, в среднем, от 42 сут. в поверхностных водах до 29 сут. в придонных.

На восточном шельфе в поверхностных водах и в районе апвеллинга по всему столбу, исключая придонный слой, времена оборота ОВ также низкие (33-39 сут.). Средние минимальные значения  $T_{ов}$  – 12 сут. получены для слоя 30-50 м на западном шельфе не только благодаря высокой активности ЭТС, но и низким концентрациям ОВ здесь.

В водах Дербентской впадины происходит увеличение средних значений  $T_{ов}$  от поверхности до глубины 100 м, где эти величины достигают максимальных значений (328 сут.) в основном за счет снижения количества микропланктона, способного окислять разнообразные ОВ кислородом.

Интересно, что по активности ферментов ЭТС<sub>общ</sub> во фракции микропланктона Каспийское море занимает среднее положение между Черным и Азовским морями. Здесь средние значения ЭТС<sub>общ</sub> примерно на порядок больше максимальных черноморских значений и на порядок меньше максимальных значений в Азовском море. Величины же ЭТС<sub>уд</sub> в водах этих морей в основном одного порядка. Таким образом, разные скорости окисления ОВ в экосистемах этих морей определяются количеством гетеротрофного микропланктона, способного на потребление кислорода.

**Активность щелочной фосфатазы.** В исследованных районах Каспийского моря наблюдается также довольно значительная пространственная неоднородность интенсивности гидролитического расщепления фосфорорганических соединений. Самые высокие значения фосфатазной активности тоже характерны для придонного слоя в области маргинального фильтра (табл. 12.2). Здесь минимальны концентрации неорганического фосфора, поэтому минимально время его рециклинга (2-11 час). Высокие значения  $\Phi_{общ}$  (0,135-0,424 мкМ Р/л·ч) обусловлены в основном численностью микроорганизмов, обладающих этим ферментом в активной форме. В этом районе и в поверхностных, и в придонных водах наблюдаются самые низкие значения  $\Phi_{уд}$ , за исключением вод Мангышлакского порога.

На восточном и западном шельфе, а также в фотическом слое Дербентской впадины, как правило, максимальные значения  $\Phi_{общ}$  характерны для горизонтов с максимальными значениями концентраций хлорофилла «а» и максимальным пересыщением вод кислородом, т.е. интенсивный фотосинтез сопровождается интенсивными процессами регенерации фосфатов. В этих областях время минерализации органического фосфора изменяется от 9 до 14 час. Ниже фотического слоя процессы отщепления фосфатов от фосфорорганических соединений

замедляются в 2-3 раза при тех же или даже больших значениях  $\Phi_{уд}$ , и средние времена их рециклинга увеличиваются до 20-34 часов. Такая быстрая регенерация неорганических фосфатов предполагает большой вклад в ПП продукции на их рециклинге.

Следует отметить, что, в отличие от ферментов ЭТС, в водах Каспийского моря величины  $\Phi_{общ}$  и  $\Phi_{уд}$  близки к величинам, наблюдаемым в кислородных водах Черного моря. Однако значения  $\Phi_{общ}$  меньше в 10-100 раз величин, характерных для вод Азовского моря, при том, что  $\Phi_{уд}$  одного порядка.

Таким образом, и в водах Каспийского моря идут интенсивные процессы преобразования и потребления ОВ микробиологическим звеном экосистемы.

#### ***12.1.4 Биологическая продуктивность***

Биологическая продуктивность всех основных экосистем моря очень изменилась, начиная с 1999 г., после вселения и распространения в его водах гребневика *Mnemiopsis leidyi* (Катунин, 2014). Развитие этого вселенца тем или иным путем повлияло на структуру и продуктивность всех трофических уровней, особенно в экосистемах Среднего и Южного Каспия. Так в составе фитопланктона начинают преобладать мелкоклеточные пиропитовые водоросли, которые практически полностью вытеснили диатомовую водоросль ризосолецию. Это создает более благоприятные условия для питания и развития мирного зоопланктона.

С другой стороны произошло резкое падение численности и биомассы кильки анчоусовидной, что связано с очень жесткой конкуренцией ее за пищу с гребневиком. К настоящему времени ее промысловый запас потихоньку восстанавливается (Устарбекова, 2014).

На продуктивность же экосистемы Северного Каспия определяющее влияние оказывает сток р. Волги, его объем и состав веществ, поступающих с этим стоком. В первое десятилетие XXI-го века поток автохтонного ОВ увеличился в среднем в 1,6 раза, что предполагает обогащение донных отложений ОВ. Весьма вероятно, что из-за этого снизилось развитие оксифильных видов моллюсков, которые являются одним из основных объектов питания осетровых (Катунин, 2014).

Немаловажную роль как положительную, так и отрицательную в продуктивности каспийских вод могут играть и нефтепродукты. Нефть на шельфе Каспийского моря добывается около 200 лет, с тех пор как на Апшеронском шельфе близ Баку была пробурена первая нефтяная скважина. В настоящее время нефтедобычей и разведывательными работами охвачены акватории и Северного, и Среднего Каспия.

Интересно, что во все сезоны для районов интенсивной добычи нефти характерны большие скопления бактериопланктона и грибов, которые способны интенсивно усваивать нефтяные углеводороды (Новожилова, Попова, 1980, 1984). К настоящему времени в водах Каспийского моря обнаружено свыше 100 видов бактерий, 30 видов грибов и 12 видов дрожжей, окисляющих УВ (Бутаев, Кабыш, 2002). Таким образом, за двухвековую историю добычи нефти экосистема моря создала мощную микробиологическую сеть, способную перерабатывать нефтепродукты и на их основе создавать новое ОВ, которое может использоваться в ее основной трофической цепи, например, как это показано для Баренцева моря (Wassmann et al., 2008).

Полученные большие концентрации РОВ и ВОВ в исследуемых районах моря и высокие скорости деструкции ОВ гетеротрофным микропланктоном свидетельствуют о возможном большом вкладе аллохтонного ОВ, в конечном итоге, в обеспечение высокой рыбопродуктивности моря (Агатова и др., 2005). Косвенным доказательством этого положения может служить также выделение Д.Н. Катуниным (2014) областей воздействия грязевых подводных вулканов Южного Каспия в мезомасштабные продуктивные зоны, где постоянно обитают многочисленные популяции осетровых рыб.

В заключение отметим, что за время последнего снижения уровня моря средние концентрации РОВ в водах Северного Каспия практически не изменились по сравнению с периодом поднятия уровня, тогда как средние концентрации  $N_{орг}$  увеличились в 1,5 раза, а  $P_{орг}$  уменьшились в 3 раза, т.е. произошло качественное изменение ОВ. Здесь от лета к осени происходит увеличение концентраций всех определяемых элементов РОВ. Неоднородность вертикального распределения  $C_{орг}$ ,  $N_{орг}$  и  $P_{орг}$  в этих водах зависит от интенсивности водообмена между Северным и Средним Каспием на Мангышлакском пороге, а увеличение ОВ в придонном слое от интенсивности обмена вода-дно.

В западной и восточной областях Среднего Каспия на распределение РОВ особенно в фотическом слое большое влияние оказывают биотические факторы. Летом и осенью высокие значения концентраций  $C_{орг}$ ,  $N_{орг}$  и  $P_{орг}$  здесь определяются интенсивным первичным продуцированием. Как правило, по вертикали наибольшие концентрации  $C_{орг}$ ,  $N_{орг}$  и  $P_{орг}$  приурочены к слою пересыщения вод кислородом. Максимальные концентрации ОВ характерны для зоны апвеллинга в восточной области.

В глубоководном районе Среднего Каспия концентрации РОВ уменьшаются с глубиной, но иногда в придонном слое они увеличиваются на 50-100 мкМ  $C_{орг}$  по сравнению с концентрациями в вышележащем слое. Появление сероводорода в глубинных водах Дербентской впадины

сопровождается увеличением концентраций  $C_{\text{орг}}$ ,  $N_{\text{орг}}$  и  $P_{\text{орг}}$  на этих горизонтах по сравнению с вышележащим слоем, т.к. здесь наряду с аэробной активно начинает развиваться анаэробная микрофлора.

В настоящий период опускания уровня моря для Южного Каспия тоже были характерны более низкие концентрации РОВ летом, чем осенью. По средним данным за исследуемый период концентрации  $C_{\text{орг}}$ ,  $N_{\text{орг}}$  и  $P_{\text{орг}}$  в южных водах немного выше, чем в северо- и средне-каспийских водах. В глубоководных районах также на границе появления сероводорода происходит увеличение концентраций  $C_{\text{орг}}$ ,  $N_{\text{орг}}$  и  $P_{\text{орг}}$ .

Наличие сероводорода в глубинных водах Дербентской и Южно-Каспийской впадин и соответствующее увеличение ОВ здесь указывает на то, что за восьмилетнюю регрессию не произошло кардинального улучшения вертикального перемешивания моря в этих районах.

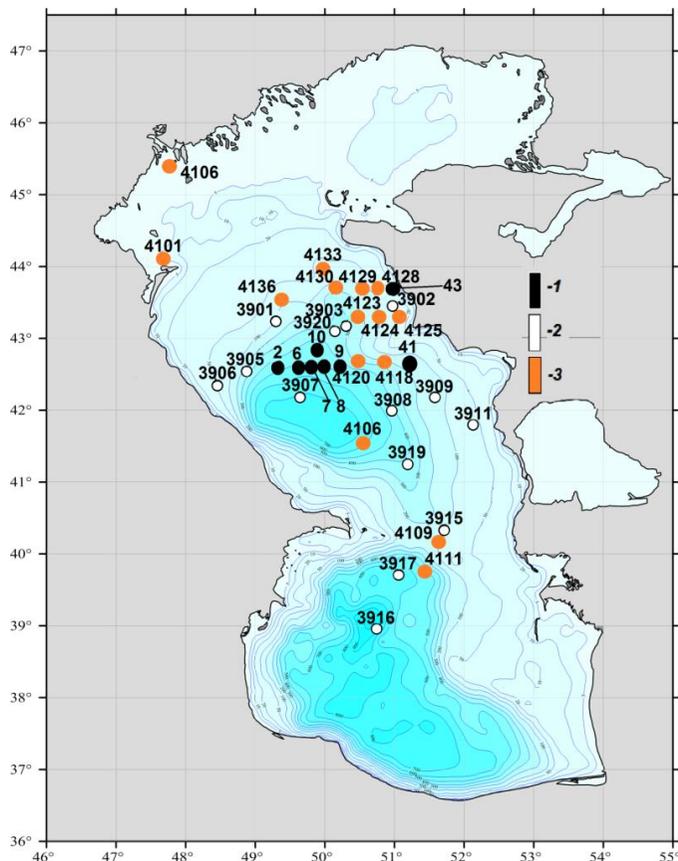
РОВ по всему морю очень обеднено фосфатами. Значения молярных отношений C/P могут в десятки раз превышать классические значения Редфильда. Максимальные значения характерны для придонных слоев.

Значения молярных отношений C/N также могут в несколько раз превышать значения Редфильда, что в основном определяется вкладом УВ в РОВ. Большой вклад в общий пул ОВ нефтепродуктов прослеживается по распределению растворенных углеводов. Максимальные значения их концентраций характерны не только для фотического слоя, но и для глубинных слоев.

## ***12.2 Углеводороды в донных отложениях Среднего и Южного Каспия***

Основная особенность донных отложений Каспийского моря состоит в том, что на мелководье (глубина <100 м), они представлены грубодисперсным материалом. Исследования, проведенные Институтом океанологии РАН в 2010–2013 гг. (рис. 12.7), показали, что в открытых районах Каспийского моря донные осадки на мелководье (глубина <100 м) состояли в основном из битой ракушки с примесью песчаного и пелитового материала, а глубоководные (>450 м) – из пелитового ила с черными прослойками гидротроилита (Козина, Новигатский, 2014).

Доля тонкого алевролита менялась в интервале 30–55% при влажности 40,5–74,3%. В отдельных случаях на станциях 3908, 3907, 3917 в 2012 г. и 1323, 1330 в 2013 г. донные осадки имели запах сероводорода.

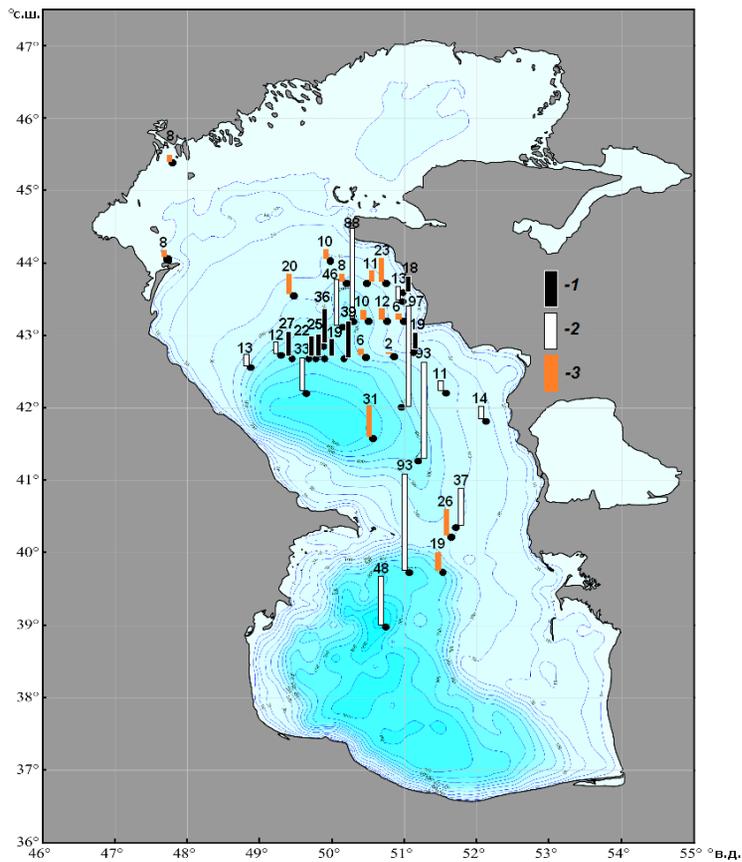


**Рис. 12.7** Местоположение станций в поверхностном слое осадков Каспийского моря. Здесь и далее: 1 – лето 2010 г., 2 – весна 2012 г., 3 – осень 2012 г.

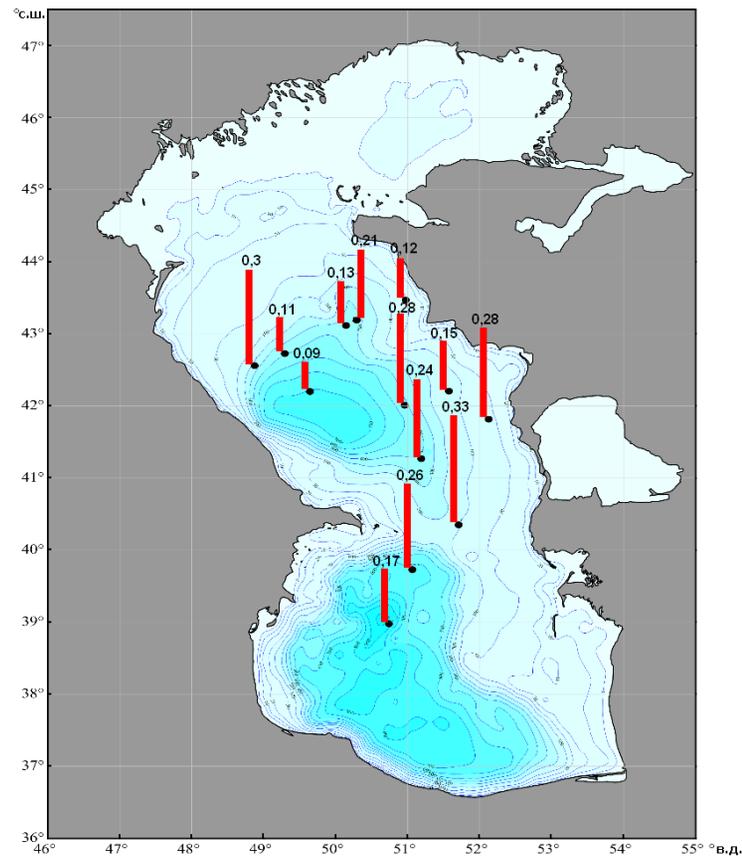
Концентрации АУВ в среднем не превышали 52 мкг/г (рис. 12.8а), а их доля в составе ОВ – 0,13–0,18% (рис. 12.8б), что может указывать на их природное происхождение.

Значения коэффициентов корреляции между концентрациями АУВ,  $C_{\text{орг}}$  и влажностью ДО были статистически значимыми и варьировали от  $r(C_{\text{орг}}\text{--АУВ}) = 0,59$  (2010 г.) до  $r(\text{Вл.}\text{--}C_{\text{орг}}) = 0,96$  (2010 г.).

Содержание органических соединений, как обычно (Немировская, 2016), определялось гранулометрическим составом донных осадков. В прибрежных донных осадках, расположенных в районе Махачкалы и в устьевой области Волги, где наиболее вероятно поступление загрязняющих веществ, содержание АУВ составило всего 7–16 мкг/г (рис. 12.8а).



а)



б)

Рис. 12.8 Содержание АУВ (мкг/г) в поверхностном слое осадков (а) и доля АУВ в составе  $C_{org}$  донных осадков, отобранных весной 2012 г. (б)

Обусловлено это тем, что донные осадки в шельфовых областях Каспия состоят преимущественно из ракушечника, который представлен створками раковин разного размера практически без примеси песчаного, алевритового или пелитового материала. Последнее может косвенно указывать на активную вдольбереговую гидродинамику и, как следствие, на невозможность аккумуляции более тонких фракций (Козина, Новигатский, 2014), а с ними и АУВ.

Повышенные концентрации АУВ – до 178 мкг/г были обнаружены в 2013 г. в глубоководных донных осадках Дербентской котловины и впадинах Среднего и Южного Каспия (рис. 12.9). Эти донные осадки отличались более тонким гранулометрическим составом с содержанием легкой подфракции до 99,9% и концентрациями  $C_{орг}$  до 9,9% на ст. 1331 в 2013 г. Возможно, наличие сероводородного заражения в поверхностном слое донных осадков предотвращает разложение АУВ, так же как ОВ в целом.

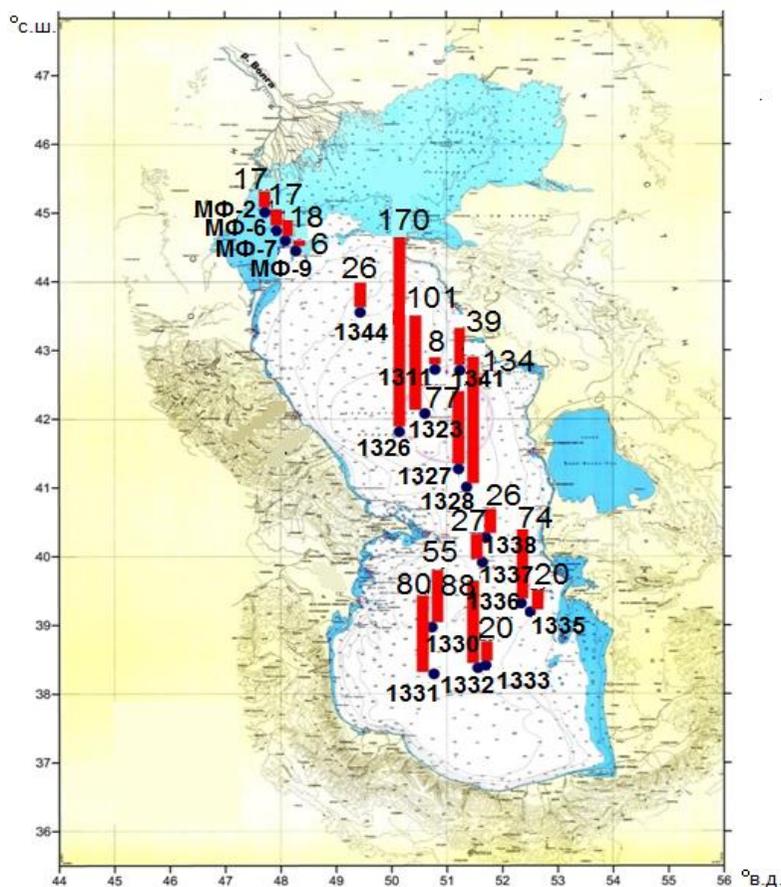


Рис. 12.9 Содержание АУВ (мкг/г) в донных осадках, лето 2013 г.

## ГЛАВА 12. ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА И ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В МОРСКОЙ СРЕДЕ СРЕДНЕГО И ЮЖНОГО КАСПИЯ

В донных осадках из разных районов Каспийского моря, отобранных в 2010-2015 гг., при разном содержании АУВ, менявшемся в диапазоне от 12 до 178 мкг/г (табл. 12.3), n-алканы имели близкое распределение гомологов (рис. 12.10а).

Во всех пробах донных осадках наблюдался низкомолекулярный автохтонный максимум (n-C<sub>17</sub>), образованный за счет синтеза АУВ фитобентосом или при бактериальной трансформации ОВ микроорганизмами (n-C<sub>18</sub>-C<sub>19</sub>). В высокомолекулярной области АУВ (с количеством атомов углерода более 24) преобладала серия нечетных гомологов n-C<sub>25</sub>-C<sub>33</sub>, более устойчивых алканов прибрежной водной и наземной растительности (Немировская, 2013).

**Таблица 12.3**

### Содержание органических соединений в поверхностном слое донных осадков Каспийского моря

Период	АУВ, мкг/г		C <sub>орг</sub> , %		Влажность, %	
	интервал	среднее	интервал	среднее	интервал	среднее
Лето, 2009 г.* (Немировская, 2012)	2,0-33,2	15,3	0,110-1,348	0,35	17,8-54,5	28,5
Лето, 2010 г.*	13,4-54,5	27,9	0,006-0,555	0,21	17,3-50,2	26,0
Лето, 2010 г.	18,0-38,9	25,6	0,212-3,752	1,590	24,3-57,6	40,5
Весна, 2012 г.	13,5-97,5	45,0	0,365-3,539	1,990	37,1-94,6	74,3
Осень, 2012 г.	2,3-31,4	13,3	0,015-3,511	1,608	18,2-95,9	61,0
Осень, 2013г.	19,7-178,4	51,8	0,054-9,884	2,560	18,0-94,1	55,2
Лето, 2014 г.** (Немировская и др., 2015)	3,0-467,7	103,9	0,028-0,613	0,315	16,5-59,0	29,3
Осень 2015 г. (Немировская, 2016)	1,5-125,3	27,6	0,051-2,082	0,731	19,5-71,7	46,9

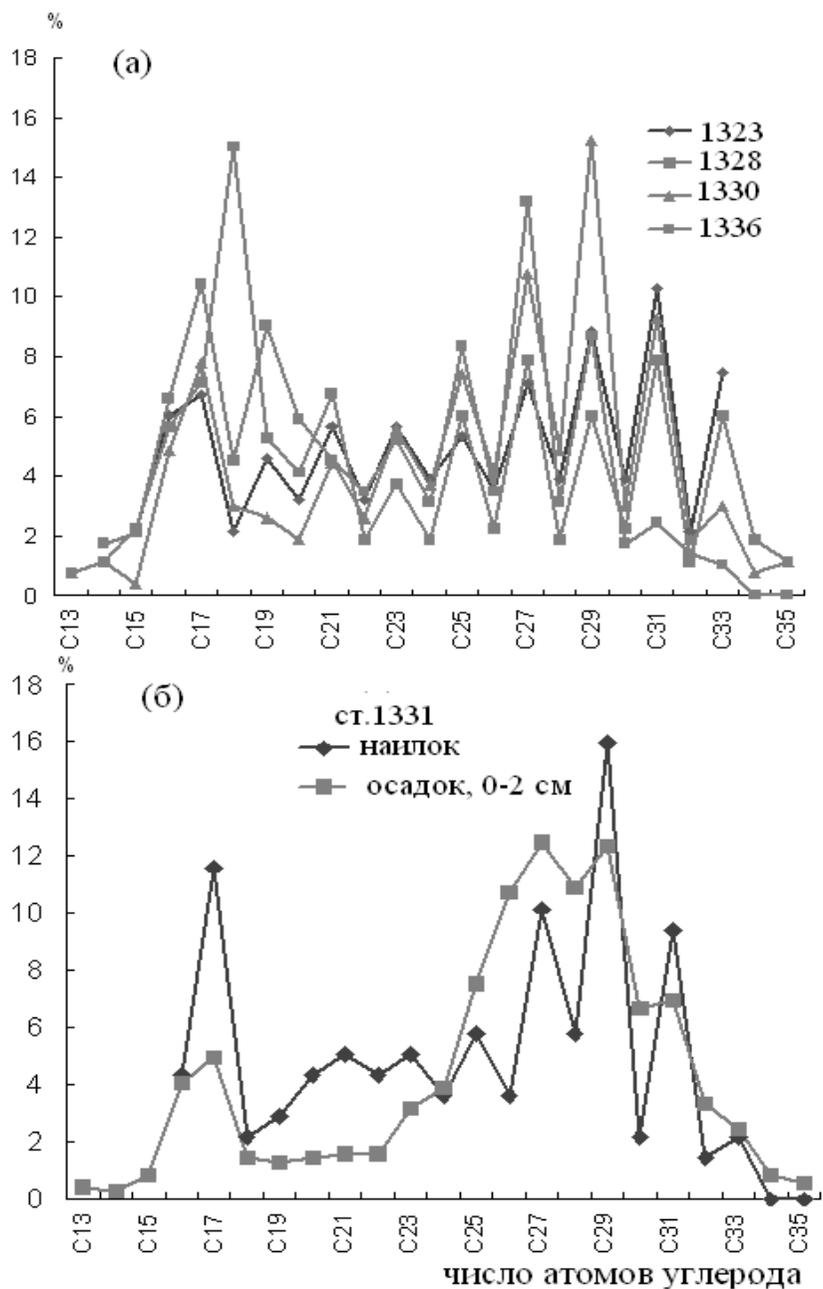
\*Осадки отобраны в рукавах устья Волги; \*\*Осадки отобраны на полигоне в Северном Каспии

Величина отношения СРІ (отношение нечетных к четным гомологам  $\Sigma(C_{15}-C_{22})/\Sigma(C_{23}-C_{35})$ ) изменялась в диапазоне 2,1-6,0. Максимум этого отношения на ст. 4106 (5,86), отмеченный осенью 2012 г. (табл. 12.3) может указывать на значительную интенсивность автохтонных процессов в верхнем слое донных осадков.

Однако и в высокомолекулярной области значение СРІ, равное 3,2, также оказалось максимальным на этой же станции, что свидетельствовало о присутствии в составе n-алканов наиболее устойчивых аллохтонных гомологов прибрежной водной и наземной растительности.

На ст. 4128 в высокомолекулярной области доминировали четные алканы (СРІ = 0,81), что может указывать на их петрогенный характер,

обусловленный, скорее всего, высачиванием АУВ из толщи донных осадков.



**Рис. 12.10** Состав n-алканов на отдельных станциях в верхнем слое донных осадков Каспийского моря летом 2013 г.

Примечание. Местоположение станций приведено на рис. 12.7

ГЛАВА 12. ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА И ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В МОРСКОЙ СРЕДЕ СРЕДНЕГО И ЮЖНОГО КАСПИЯ

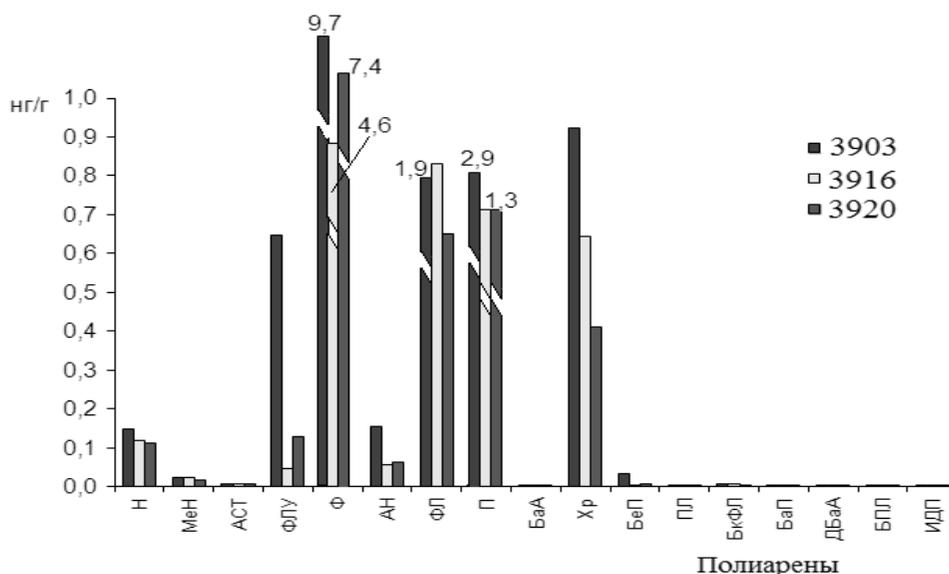
В наилке содержание АУВ было в 1.4–2 раза выше, чем в поверхностном слое донных осадков. В пограничном слое происходят не только гетеротрофные, но и автотрофные процессы, способствующие образованию автохтонных АУВ. Поэтому в наилке доля гомолога н–C<sub>17</sub> (алканы фитопланктона) достигает 11% суммы алканов, а в поверхностном слое донных осадков его доля не превышала 5% (рис. 12.10б). В результате содержание низкомолекулярных алканов в 2.7 раз выше, чем высокомолекулярных.

**Таблица 12.4**  
**Распределение маркеров в донных осадках на отдельных станциях, 2010-2013 гг. (местоположение станций приведено на рис. 12.7)**

Станция	АУВ, мкг/г	СРІ			$\frac{\sum C_{(12-24)}}{\sum C_{(25-35)}}$	Доминирующие пики
		$\frac{\sum \text{нч}}{\sum \text{ч}}$	(C <sub>12-24</sub> )	(C <sub>25-35</sub> )		
2010 (рукава дельты Волги)						
4	13,63	0,93	0,74	1,80	2,93	C <sub>22</sub> , C <sub>23</sub>
6	42,30	1,07	0,98	1,65	4,87	«
9	33,44	1,08	1,00	1,90	6,76	«
12	31,15	1,07	0,98	1,75	5,47	«
19	24,44	1,08	0,98	1,83	5,36	«
23	54,49	1,06	0,96	1,80	5,40	«
2012						
4106	31,36	1,40	1,24	3,17	5,86	C <sub>16</sub> , C <sub>17</sub> , C <sub>21</sub>
4109	25,61	1,17	1,01	1,60	2,02	C <sub>17</sub> , C <sub>22</sub> , C <sub>23</sub>
4128	23,43	0,69	0,65	0,80	2,88	«
2013						
МФ-2	17,39	1,23	0,87	1,87	0,88	C <sub>23</sub> , C <sub>25</sub> , C <sub>27</sub>
1323	101,09	2,00	1,35	2,89	0,82	C <sub>29</sub> , C <sub>31</sub>
1328	134,48	1,56	0,87	3,72	1,25	C <sub>18</sub> , C <sub>25</sub> , C <sub>27</sub>
1330	54,94	2,16	1,26	3,23	0,35	C <sub>17</sub> , C <sub>27</sub> , C <sub>29</sub> , C <sub>31</sub>
1331, наилок	157,23	2,14	1,30	3,33	0,77	C <sub>17</sub> , C <sub>27</sub> , C <sub>29</sub>
осадок 0-2	80,52	1,21	0,97	1,30	0,29	C <sub>27</sub> , C <sub>29</sub>
1336	74,48	1,85	1,23	3,46	0,43	C <sub>17</sub> , C <sub>25</sub> , C <sub>27</sub> , C <sub>29</sub>

Концентрации ПАУ в глубоководных донных осадках изменялись от 19 до 42 нг/г. В их составе преобладали легкие гомологи, среди которых доля фенантрена (Ф) достигала 73% суммы ПАУ. К доминирующим соединениям также можно отнести пирен (П), флуорантен (ФЛ) и хризен (ХР): их доли составляли соответственно 13-17, 6-11 и 4-7% (рис. 12.11). Доля нафталина (Н) не превышала 6%. Низкое содержание метилнафталина (МН) в сравнении с нафталином (отношение Н/МН составило 5,5-6,8) может указывать на незначительное поступление нефтяных УВ. Это подтверждают также низкие величины отношения

$(\text{П}+\text{БаП})/(\text{Ф}+\text{ХР}) - 0,17-0,26$  (здесь БаП – бенз(а)пирен). Отношение  $\text{ФЛ}/(\text{ФЛ}+\text{П})$  во всех пробах было  $< 0,5$ , что свидетельствует об активных пиролизических процессах, формирующих полиарены.



**Рис. 12.11 Характерный состав ПАУ в донных осадках, осень 2012 г.**

Примечание. Н-нафталин, МеН – 1-метилнафталин, АСНФ – аценафтен, Флуор – флуорен, Ф – фенантрен, АН – антрацен, ФЛ- флуорантен, П – пирен, БаН – бенз(а)антрацен, ХР – хризен, БеП – бенз(е)пирен, БбФЛ – бенз(б)флуорантен, БкФЛ – бенз(к)флуорантен, БаП – бенз(а)пирен, ДБаА – дибенз(а, h)антрацен, БПЛ – бенз(г, h, i)перилен, ИНД – индено[1,2,3-с, d]пирен

В заключение можно отметить широкий диапазон содержания АУВ и ПАУ в осадках Каспийского моря. В большинстве проб гранулометрический фактор, определяющий их сорбционную емкость, становится главным в распределении концентраций. Поэтому грубодисперсные осадки, как правило, характеризуются низкими концентрациями не только АУВ и ПАУ в пересчете на сухую массу, но и в составе ОВ. Примечательно, что несмотря на повышенные концентрации АУВ в илистых осадках каспийских котловин (до 178 мкг/г), из-за высокого содержания  $S_{\text{орг}}$  (до 9,884%), доля АУВ в составе  $S_{\text{орг}}$  низкая (до 0,16%), а в составе алканов доминируют наиболее устойчивые нечетные высокомолекулярные гомологи ( $n\text{-C}_{25}\text{--C}_{31}$ ). Следовательно, превышение фоновых концентраций вызвано природными процессами.

Концентрации ПАУ также в целом были невысоки, среди них доминировал фенантрен. Расчет маркеров ПАУ показал, что в осадках в

основном присутствуют полиарены пирогенного происхождения. Наличие легкоразлагаемых нафталинов свидетельствовало о поступлении свежих нефтяных углеводородов. Учитывая связи в распределении АУВ,  $C_{орг}$  и ПАУ, в качестве основного углеводородного источника в осадках Среднего и Южного Каспия рассматриваются седиментационные и диагенетические процессы, кроме того, возможно их высачивание из осадочной толщи.

### ***12.3 Влияние микроэлементов в поровых водах донных отложений Каспийского моря на качество его среды***

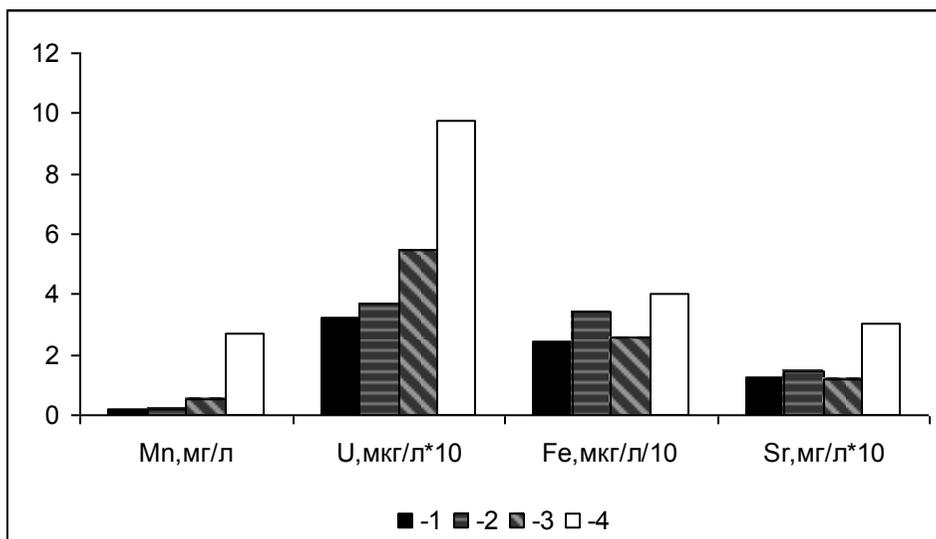
Содержание тяжелых металлов в донных отложениях является важным показателем геохимического и экологического состояния морской среды. Являясь сложной многокомпонентной системой, донные отложения, могут служить либо источником поступления химических соединений из донных отложений в толщу воды, либо их аккумулятором. Важную роль в этом процессе играет поровая (иловая) вода, которая может явиться источником или промежуточным звеном в цепи вторичного загрязнения водоемов. В связи с этим следует признать весьма существенным тот вклад в понимание сложных гидрохимических и гидродинамических процессов, происходящих на границе донные осадки – придонная вода, который дает исследование химического состава поровых вод.

В 1994 г. в рамках комплексных изотопно-геохимических исследований проводилось определение концентраций ряда микроэлементов (Si, Al, Mn, U, Fe, Sr, Ba, Rb, Pb) в поровых водах 4-х колонок донных отложений, отобранных в глубоководных областях Среднего и Южного Каспия (по две в каждом бассейне). Эти исследования позволили выявить особенности геохимического поведения некоторых микроэлементов в Каспийском море (Брезгунов, Ферронский, 2010).

Пространственная изменчивость в распределении микроэлементов в поровых водах, в первую очередь, характеризуется существенным увеличением средних концентраций Mn, U, Fe, Sr в поровой воде самой северной из исследуемых колонок – 9421 (координаты 42°50'31'' с.ш, 49°51'17'' в.д. глубина отбора – 463 м) (рис. 12.12).

Наиболее контрастно содержание Mn в поровых водах. Концентрации Mn в поровых водах верхних слоев среднекаспийских колонок значительно превышают соответствующие величины южнокаспийских. Особенно велико содержание Mn в поровых водах колонки, отобранной в северо-западной части Среднего Каспия у основания континентального склона (Брезгунов, Ферронский, 2010). Здесь концентрации Mn более чем на два порядка превышают соответствующие

значения в свободной воде моря и на порядок больше, чем в поровых водах Южного Каспия. Распределение Mn в поровых водах по глубине этой колонки и в водной толще Среднего и Южного Каспия позволило сделать вывод, что именно в этой области донные отложения, аккумулирующие мелкозернистые взвеси, выносимые из Северного Каспия, являются источником поступления Mn в водную толщу моря (Брезгунов и др., 2012).

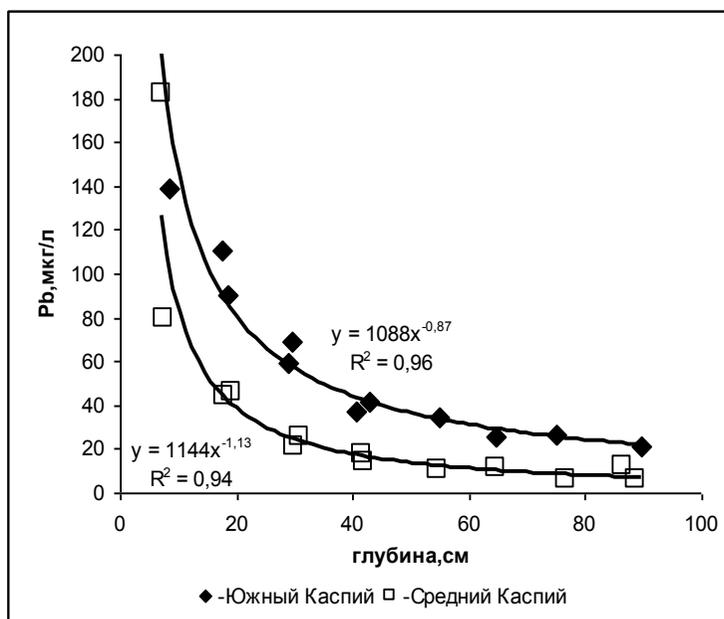


**Рис. 12.12** Среднее содержание элементов в поровых водах 4-х колонок донных отложений, отобранных в глубоководных областях Среднего и Южного Каспия: 1 – колонка 9404 – Южный Каспий, 2 – 9414 – Южный Каспий, 3 – 9418 – Средний Каспий, 4 – 9421 - Средний Каспий (Брезгунов, Ферронский, 2010)

Приведенные данные о распределении Mn в свободной воде, донных отложениях и поровых водах Северного и Среднего Каспия позволяют предложить следующую картину переноса этого элемента в системе Северный – Средний Каспий. Выносимый реками в растворенной форме и во взвеси Mn, в результате работы «маргинального фильтра» осаждается на дно в зоне смешения морских и речных вод. Гидрологические условия в Северном Каспии способствуют взмучиванию донных осадков и выносу мелкозернистой фракции, содержащей повышенные концентрации тяжелых металлов, в Средний Каспий. Эта фракция накапливается в донных отложениях в Среднем Каспии в основании континентального склона. Восстановительные процессы, развивающиеся в этих донных отложениях, способствуют переходу Mn в поровые воды в растворенной форме. Возникающие значительные градиенты концентраций растворенного Mn на границе донные отложения

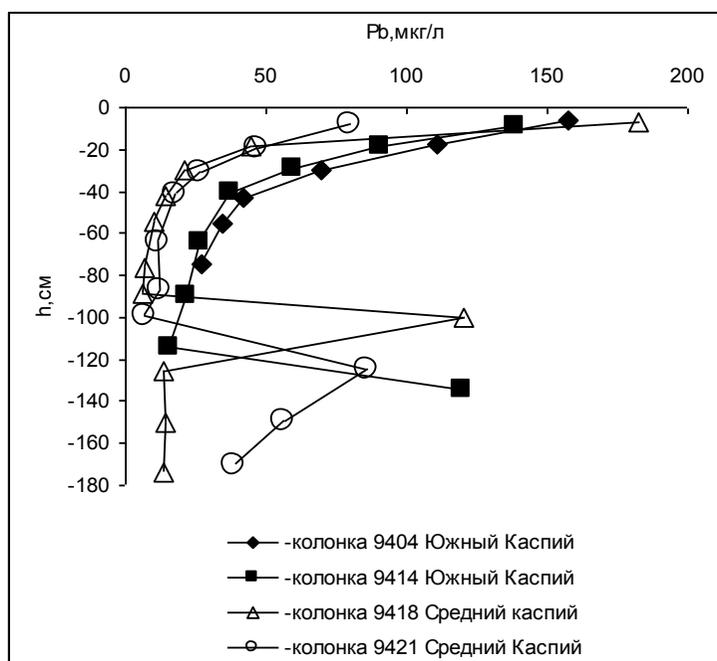
– придонная вода увеличивают концентрацию Mn в водной толще Среднего Каспия до уровней, превышающих его содержание в воде Северного Каспия, что, в конечном счете, приводит к появлению источника вторичного загрязнения водных масс Среднего Каспия этим элементом.

Совсем иное распределение имеет Pb в поровых водах по глубине колонок и в целом по акватории Каспийского моря (Ферронский и др., 1999). Концентрации Pb в поровых водах из четырех колонок донных отложений, отобранных в глубинных областях Каспийского моря (по две в Среднем и Южном Каспии), уменьшаются с глубиной. Концентрационные профили Pb в поверхностном слое до глубины 90 см во всех колонках имеют одинаковый вид и характеризуются зависимостью, близкой к обратно пропорциональной (рис. 12.13).



**Рис. 12.13** Изменение концентраций Pb в верхнем слое (до 90 см) поровых вод из глубинных областей Среднего и Южного Каспия

При этом содержание Pb в южнокаспийских колонках значительно выше, чем в среднекаспийских (рис. 12.14). Среднее содержание Pb в этом слое минимально в самой северной колонке Среднего Каспия у основания континентального склона, там где отмечено максимальное содержание Mn в поровых водах. Другой характерной особенностью вертикального распределения Pb в поровых водах является возрастание концентраций Pb на глубине 100-120 см в виде резких пиков.



**Рис. 12.14** Распределение Pb по глубине в поровых водах 4-х колонок из глубинных областей Среднего и Южного Каспия (Ферронский и др., 1999)

Распределение Pb и Mn в поровых водах Каспийского моря отражает существенное различие в источниках поступления этих элементов в море и геохимических особенностях их поведения в пограничных зонах моря. Тот факт, что содержание Pb в поровых водах минимально в самой северной колонке позволяет сделать вывод, что вынос из Северного Каспия не является главным источником поступления этого тяжелого металла в Средний Каспий.

Известно, что в результате деятельности человека в атмосферу поступает большое количество Pb, который в составе мельчайших частиц может переноситься на тысячи километров. Источниками атмосферного свинца являются плавильные печи и другие промышленные производства, но до недавнего времени основным его источником являлось сжигание топлива, содержащего тетраэтилсвинец. Атмосферное осаждение антропогенного свинца привело к заметному увеличению его концентраций в поверхностном слое океана. Высокие концентрации Pb в верхних слоях поровых вод всех глубинных колонок Каспийского моря позволили в качестве основного источника поступления Pb в Каспийское море считать атмосферные выпадения.

Что касается пиковых концентраций Pb поровых вод, отобранных из осадков на глубинах около 1 м, то их происхождение может быть связано с одним из последних мощных извержений вулкана Эльбрус,

которое по результатам радиоуглеродного датирования имело место около 7 тыс. лет назад (Богатиков и др., 1998). Отметим, что оцененный в работе В.И. Ферронского с соавторами (1999) радиоуглеродный возраст отложений нижних горизонтов южнокаспийских колонок составляет ~ 10 тыс. лет, среднекаспийских – ~ 8 тыс. лет.

Помимо отмеченных различий в пространственном распределении Mn и Pb в поровых водах глубинных областей Среднего и Южного Каспия существенным образом отличаются вертикальные профили концентраций этих элементов в колонках донных осадков. Примечательной особенностью вертикального распределения Mn в поровых водах является резкое уменьшение его концентрации в самом верхнем 20-см слое колонки, расположенной в северной части Среднего Каспия, где аномально высоко его содержание по сравнению с другими колонками. Такое поведение Mn наряду с значимым увеличением его содержания в глубинных водах Среднего Каспия по сравнению с Южным явилось основанием для приведенного выше вывода о том, что донные отложения в районе континентального склона Среднего Каспия могут быть источником вторичного загрязнения водных масс Каспийского моря (Брезгунов и др., 2012).

К сожалению, мы не располагаем представительными данными о содержании Pb в водных массах Среднего и Южного Каспия. Многочисленные публикации данных мониторинга, проводимого ОАО “Лукойл”, позволяют иметь достаточно достоверную оценку среднего и вариативности содержания Pb в воде Северного Каспия. Согласно данным, приведенным в работе (Проблемы качества вод..., 2013), средняя концентрация Pb в воде западной части Северного Каспия в 1998-2003 гг. составляла 2,8 мкг/л, а в 2006-2010 гг. – 1,6 мкг/л. Максимальная концентрация 16,1 мкг/л отмечена в поверхностных водах в 2001 г., минимальная в отдельные годы была меньше пределов обнаружения. Распределение Pb и других тяжелых металлов в мелководном Северном Каспии зависит в первую очередь от стока Волги и связанного с ним изменения солености.

В глубоководных Среднем и Южном Каспии следует ожидать иного распределения тяжелых металлов – характерного для морской среды. В соответствии с классификацией микроэлементов по типу распределения в океанских водах Pb относится к типу, для которого характерно повышенное содержание на поверхности и существенное обеднение на глубине. Среднее содержание Pb в океанской воде характеризуется величиной 0,002 мкг/л (Гордеев, 2012). Механизм активного удаления Pb на глубине недостаточно понятен. Время жизни элементов этого типа в морской среде гораздо меньше времени смешения морских вод. Приведенные в (Израэль, Цыбань, 1989) концентрации Pb в

некоторых морях характеризуются более высокими величинами: 0,016 мкг/л – в Балтийском, 0,148 мкг/л – в Северном, 0,35 мкг/л – в Средиземном, 0,013 мкг/л – в Красном. В этом диапазоне лежат немногочисленные имеющиеся данные о содержании Pb в воде Каспийского моря

В работе (Брезгунов и др., 2012) представлены данные концентраций Pb в пробах воды, отобранных в 2006 г. в Среднем Каспии на площади “Ялама-Самур” с трех горизонтов - 0, 25, 50 м. Данные взяты со страниц сайта ЕСИМО (Единая тема информации об обстановке в мировом океане). Средняя концентрация Pb по результатам двух серий отбора составляет 0,1 мкг/л, максимальная – 0,58 мкг/л, минимальная – 0,01 мкг/л. Средняя концентрация Pb в пробах воды, отобранных в Южном Каспии в 2008 г. на 10 станциях, расположенных вдоль иранского побережья, составляет 0,16 мкг/л (Tabari et al., 2010).

В репрезентативном исследовании экологического состояния Апшеронского блока в Южном Каспии (Absheron Block, 2010) представлены данные о содержании тяжелых металлов в воде и донных отложениях. Концентрации Pb во всех пробах воды, отобранных на 9 станциях, были меньше пределов обнаружения (< 2 мкг/л). На основании имеющихся данных можно предположить, что содержание Pb в воде Каспийского моря не превышает концентраций, равных первым единицам мкг/л, а скорее всего даже меньше 1 мкг/л.

Эти оценки означают, что содержание Pb в поровых водах из верхних слоев глубоководных колонок донных отложений в Каспийском море на два порядка больше его содержания в свободной воде. Имея в виду, что содержание Pb в морской воде уменьшается с глубиной, можно ожидать, что на границе раздела вода - донные отложения имеет место значительный градиент концентраций растворенного Pb. Это обстоятельство, а также тот факт, что во всех глубоководных колонках Среднего и Южного Каспия концентрация Pb в поровых водах характеризуется однообразными монотонными вертикальными профилями, позволяет утверждать, что Pb прочно удерживается в составе донных отложений, которые, в отличие от Mn, не являются источником вторичного загрязнения водных масс Каспийского Pb.

Этот вывод подтверждается приведенной в работе (Plant, Raiswell, 1983) классификацией зависимости подвижности металлов от изменения кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий в донных отложениях. Подвижность Pb при изменении условий от восстановительных до окислительных практически не меняется, оставаясь на низком уровне, в то время как подвижность Mn резко меняется. В окислительных условиях Mn находится в группе наименее подвижных

металлов, в восстановительных условиях Mn является одним из самых подвижных тяжелых металлов.

Устойчивость и монотонность концентрационных профилей Pb в поровых водах верхних слоев донных осадков свидетельствуют об отсутствии тектонических нарушений в глубоководных областях Среднего и Южного Каспия, где были отобраны в 1994 г. колонки донных отложений. Эта дата соответствует периоду максимального подъема уровня Каспийского моря, начавшегося в середине 70-х годов прошлого века. Стабильное состояние донных отложений моря в этот период ставит под сомнение взгляды сторонников геологической концепции подъема уровня Каспийского моря, увязывающего его с увеличением подземного стока в море в результате изменения тектонических напряжений или техногенной дестабилизации недр.

Таким образом, можно заключить, что распределение Mn и Pb в поровых водах глубоководных областей Среднего и Южного Каспия отражает геохимические особенности поведения этих металлов в воде Каспийского моря.

Высокое содержание Mn в донных отложениях северной части Среднего Каспия, обусловленное выносом этого металла в растворенной и взвешенной формах из Северного Каспия, может быть источником вторичного загрязнения водных масс Каспийского моря в зависимости от изменения окислительно-восстановительных условий на границе «вода-дно». Поведение Mn в Каспийском море аналогично его поведению в Мировом океане, где Mn имеет замкнутый кругооборот.

Источником высокого содержания Pb в верхних горизонтах поровых вод глубинных областей Среднего и Южного Каспия являются атмосферные выпадения антропогенного Pb. Благодаря низкой подвижности Pb в донных отложениях вне зависимости от окислительно-восстановительных условий Pb надежно фиксируется в донных осадках. Донные отложения, таким образом, не являются источником вторичного загрязнения вод Каспийского моря этим металлом.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эта книга посвящена анализу и оценке изменений качества водной среды и донных отложений Нижней Волги, дельты реки и Каспийского моря за последние 15-20 лет. При этом авторы ограничивались, главным образом, анализом тех загрязняющих веществ, которые остаются приоритетными для всего бассейна р. Волги (тяжелых металлов, углеводородов, фенолов и некоторых других). Были рассмотрены также комплексные показатели качества вод. Статистическая обработка многолетних рядов данных позволила выявить определенные тенденции: в частности, отмечено некоторое снижение уровня загрязненности как воды, так и донных отложений в Волжско-Каспийском бассейне. Однако общая картина остается весьма неоднозначной, поскольку пока не удалось достоверно определить факторы, ответственные за формирование качества воды в этом регионе. Долгое время считалось, что основным источником поступления ЗВ на устьевой участок реки является Волгоградское водохранилище. В книге отмечается, что в отдельные годы основные гидрохимические показатели в верхнем бьефе водохранилища совпадают с показателями в реке на границе Волгоградской и Астраханской областей, т.е. существенно ниже г. Волгограда. Однако тогда возникает вопрос, каким образом последний влияет на качество воды в низовьях Волги, поскольку проведенные модельные расчеты показывают, что это влияние довольно ограничено, за исключением редких экстремальных ситуаций.

Сложно объяснить и сильные колебания концентраций некоторых элементов в воде, которые фиксировались во время экспедиционных работ на участке от г. Волгограда до г. Астрахани. Расчеты показывают, что при расходах воды в реке 6–7 тыс. м<sup>3</sup>/с, для заметного изменения концентрации элемента (например, меди) мощность источника должна быть чрезвычайно большой (по крайней мере, на порядок выше суммарной мощности всех очистных сооружений г. Волгограда). Но на Нижней Волге таких источников нет, а попытки объяснить все действием диффузных источников пока не имеют под собой достаточных оснований из-за практически полного отсутствия информации о процессах поступления ЗВ с пограничной прибрежной зоны. Поэтому отмечаемый рост величин концентраций к вершине дельты и их заметные межгодовые колебания в этом створе еще не нашли однозначного объяснения.

Аналогичная ситуация наблюдается и в рукавах дельты, где фиксируются колебания величин концентраций тяжелых металлов и углеводородов при отсутствии явных крупных источников загрязнения, кроме г. Астрахани. Но наши оценки показали, что зона влияния города относительно невелика (в пределах 20–25 км), и поэтому рост величин

концентраций на более удаленных участках рукавов можно связывать только с внутриводоемными процессами (размыв донных отложений, абразия берегов и т.д.).

Загрязнение донных отложений тесно связано с их гранулометрическим составом: на участках дна, где содержание мелких фракций (менее 60 мкм) превышает 30–40%, концентрации ряда тяжелых металлов, по крайней мере, на порядок выше, чем на соседних участках с более крупными фракциями. Это, конечно, затрудняет суммарную оценку загрязненности донных осадков, поскольку для получения достоверных данных требуется детальная грунтовая съемка, которую, к сожалению, нам не удалось осуществить.

Еще одна важная проблема для р. Волги (как, впрочем, и для других рек) – это выявление связи объема стока с характеристиками качества воды. Эта проблема нашла свое отражение в данной книге, где было показано, что в некоторых случаях существует такая связь. Однако здесь также остается много неясностей: в частности, анализ ситуации в бассейне р. Волги показывает, что на отдельных участках реки среднегодовые и сезонные концентрации некоторых веществ уменьшаются с увеличением объема стока, а на других – увеличиваются, и наоборот. Неоднозначная картина наблюдается и на Нижней Волге: для одних веществ (например, цинка, меди и углеводов) отмечаются заметные отличия между многоводными и маловодными периодами, а для других такие различия невелики.

К числу серьезных экологических проблем в дельте и отмелой зоне устьевого взморья р. Волги относится и проблема зарастания водотоков и, соответственно, проблема накопления ЗВ высшей водной растительностью. Приведенный в книге материал лишь отчасти освещает отдельные детали, а для получения более полной картины требуются новые крупномасштабные исследования.

Процессы, происходящие в зоне смешения речных и морских вод, играют особую роль, поскольку р. Волга является основным поставщиком ЗВ в Северный Каспий. В книге были рассмотрены лишь два аспекта проблемы: трансформация растворенных форм металлов и взвешенных форм углеводов. Отмечалось, что состав углеводов во взвеси в зоне смешения претерпевает закономерные изменения за счет трансформации и выпадения как антропогенных, так и природных соединений. Обобщение данных показало, что геохимический барьер в этой зоне служит своеобразным фильтром, препятствующим проникновению в море углеводов антропогенного происхождения.

Воды и донные отложения приглубой зоны северо-западной части Каспийского моря, согласно проведенным исследованиям, можно отнести к умеренно-загрязненным по исследованным ЗВ. В целом, углеводы в воде и ДО северо-западной части Каспийского моря имеют смешанный

генезис, однако проявляется многолетняя тенденция к увеличению вклада УВ нефтяного происхождения. По исследуемым металлам определенных тенденций выявить не удалось, можно только констатировать общее снижение содержания большинства ТМ в приглубой зоне Северного Каспия по сравнению с периодом 80–90-х гг. XX века. Однако в многолетнем плане был обнаружен устойчивый повышенный фон по содержанию Hg в водной толще и отложениях, и Cd в отложениях.

В приглубой зоне западной части Северного Каспия существуют довольно устойчивые в многолетнем плане зоны повышенного (относительно других частей акватории) загрязнения вод и донных отложений УВ и ТМ. В западной части акватории эта зона повышенных концентраций, по-видимому, привязана к стоку р. Волги по западным рукавам дельты и их продолжению в мористой части акватории – Волго-Каспийскому каналу. Повышенные концентрации указанных ЗВ в зоне, прилегающей к границе с восточной частью Северного Каспия, могут быть связаны как со стоком ЗВ по восточным рукавам дельты Волги, так и с выносом ЗВ из собственно северо-восточной части моря с морскими течениями. Здесь необходим дифференцированный подход к оценке, поскольку отдельные ЗВ (например, суммарные УВ, Cd) имеют повышенные концентрации в северо-восточном секторе исследуемой акватории и тогда логично предположить их вынос с речными водами, в то время как другие (металлы, некоторые ПАУ – нафталин, пирен, бенз/а/пирен) в основном концентрируются в южном и юго-восточном секторах, который находится под воздействием течений, поступающих в Северный Каспий из восточной части моря (в том числе и из Среднего Каспия).

Качество вод приглубой зоны Северного Каспия подвержено межгодовым флуктуациям, которые связаны не столько с количеством ЗВ, поступающих на его акваторию, сколько с природными факторами гидрометеорологического и климатического характера, влияющими на их распределение и перенос в толще вод и донных отложениях. Помимо межгодовых колебаний существуют сезонные изменения качества вод, которые остались практически незатронутыми в этой работе. Однако при анализе данных производственного мониторинга ОАО «ЛУКОЙЛ», проводимого, как правило, 2 раза в год в весенне-летний и осенний периоды, эти изменения четко отслеживались, поэтому можно заключить, что сезонные изменения качества вод определяются гидрологическим режимом Волго-Каспийского бассейна (в основном, волжский паводок) и биологическими циклами (летне-осенний пик развития биоты).

Вообще, качество вод Северного Каспия в силу его высокой биопродуктивности в значительной степени определяется биологической составляющей его экосистемы. Поэтому относительная незагрязненность его вод и ДО в многолетнем разрезе во многом объясняется накоплением

ЗВ в живых организмах, населяющих море. Этот вопрос не был изучен в данной работе, но многочисленные публикации Каспийского НИИ рыбного хозяйства последних лет показывают растущий уровень присутствия ЗВ в биологических объектах разных трофических уровней каспийской экосистемы.

В книге также представлены результаты анализа пространственно-временной изменчивости содержания органического вещества в воде как индикатора загрязненности и трофности водоёма. Показано, что в настоящее время средние концентрации растворенного органического вещества в водах Северного Каспия практически не изменились по сравнению с периодом поднятия уровня моря (1978-1996), тогда как средние концентрации  $N_{орг}$  увеличились в 1,5 раза, а  $P_{орг}$  уменьшились в 3 раза, т.е. произошло качественное изменение состава ОВ. Неоднородность вертикального распределения  $C_{орг}$ ,  $N_{орг}$  и  $P_{орг}$  в этих водах зависит от интенсивности водообмена между Северным и Средним Каспием на Мангышлакском пороге, а увеличение ОВ в придонном слое - от интенсивности обмена вода-дно. В западной и восточной областях Среднего Каспия на распределение растворенной органики, особенно в фотическом слое, большое влияние оказывают биотические факторы.

В глубоководном районе Среднего Каспия концентрации растворенной органики обычно уменьшаются с глубиной. Появление сероводорода в глубинных водах Дербентской впадины сопровождается увеличением концентраций  $C_{орг}$ ,  $N_{орг}$  и  $P_{орг}$ , вызванного активным развитием анаэробной микрофлоры. В среднем, концентрации  $C_{орг}$ ,  $N_{орг}$  и  $P_{орг}$  в водах Южного Каспия немного выше, чем в северо- и средне-каспийских водах. В глубоководных районах также на границе появления сероводорода происходит увеличение концентраций  $C_{орг}$ ,  $N_{орг}$  и  $P_{орг}$ . В составе растворенной органики по всему морю выявлено низкое содержание фосфатов. Анализ данных показывает, что существенный вклад в нее вносят нефтяные углеводороды.

Наличие многочисленных распределенных источников поступления ЗВ на исследуемую акваторию и влияние сложных, пока недостаточно изученных природных факторов создают определенные трудности для оценки качества морской среды Северного Каспия и его прогноза. Многие источники (например, атмосферный перенос, или вынос с подземными водами) практически не учитываются в оценке загрязнения. Однако наличие значительного объема данных, полученных в последние годы от систем государственного и производственного мониторинга, позволяет сейчас хотя бы приближенно оценить баланс ЗВ на акватории Северного Каспия, и такую работу необходимо сделать в ближайшее время.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агатова А.И., Кирпичев К.Б., Лапина Н.М., Лукьянова О.Н., Сапожников В.В., Торгунова Н.И. Органическое вещество Каспийского моря // Океанология. 2005. Т.45. С. 841-850.
2. Агатова А.И., Лапина Н.М., Торгунова Н.И. Органическое вещество в водах арктических морей // Арктика и Антарктика. 2002. Вып.1(35). С.172-192.
3. Агатова А.И., Торгунова Н.И., Серебренникова Е.А., Духова Л.К. Пространственно-временная изменчивость органического вещества в водах Каспийского моря в современный период уменьшения его уровня // Водные ресурсы. 2017. В печати.
4. Алибегова Ж.Д. Пространственно – временная структура полей жидких осадков. Гидрометеиздат, 1985. 228 с.
5. Алиев А.А. Грязевые вулканы Каспийского моря // Геология и полезные ископаемые мирового океана. 2014. Выпуск № 1 (35). С. 33-44.
6. Амбросимов А.К., Ключиткин А.А., Корж А.О., Филиппов А.С. Комплексные исследования системы Каспийского моря в экспедиции научно-исследовательского судна «Тантал» в мае 2015 г. // Океанология, 2016. Т. 56. № 5. С. 830-832.
7. Аникеев В.В., Митуков В.Ф. Формирование и разрушение пятна нефти на поверхности моря после аварийного разлива // ДВНЦ АН СССР. 1981.
8. Архипова Е.Г. Тепловой баланс Каспийского моря // Труды ГОИН, 1957. Вып. 35. С.3–101.
9. Ассоциация морских портов России. 22 ноября 2012. <http://www.morport.com/rus/publications/document1218.shtml>
10. Афанасьева Н.А., Ильинская Г.К., Коршенко А.Н. Экологическое состояние Каспийского и Балтийского морей у берегов Российской Федерации // Метеорология и гидрология, 1993. № 5. С. 105–115.
11. Балаба В.И. Обеспечение экологической безопасности строительства скважин на море. // Бурение и нефть. 2004. № 1. С. 18-21.
12. Башкиров С.Г. Некоторые методологические аспекты проблемы мониторинга загрязнения прибрежных районов моря тяжелыми металлами // Труды ГОИН, 1981. Вып. 187. С. 70–73.
13. Белевич Е.Ф. Строение русел водотоков в нижней зоне дельты Волги // Труды Астрах. заповедника, 1961. Вып. 5. С. 6–32.
14. Белкина Н.А., Рыжаков А.В., Тимакова Т.М. Распределение и трансформация нефтяных углеводородов в донных отложениях Онежского озера // Водные ресурсы, 2008. Т. 358. № 4. С. 472–481.
15. Богатиков О.А., Мелекесцев И.В., Гурбанов А.Г. и др. Радиоуглеродное датирование голоценовых извержений вулкана Эльбрус (Северный Кавказ, Россия). // ДАН. 1998. Т. 363 № 2, с .197-221.
16. Богданов Н.А. Экологическое зонирование: научно-методические приемы. Астраханская область. М.: Изд. группа URSS, 2005. 176 с.
17. Бондаренко А.Л. Течения Каспийского моря и формирование поля солёности вод Северного Каспия. М.: Наука, 1993. 122 с.
18. Брезгунов В.С., Бреховских В.Ф., Монахов С.К., Волкова З.В. О возможном влиянии Среднего Каспия на качество воды в Северном Каспии. // Вода: химия и экология. 2012. № 8. С 16-2.
19. Брезгунов В.С., Нечаев В.В., Якимова Т.В. Изучение водообмена в Северном Каспии на основе распределения изотопного состава кислорода воды // Водные ресурсы. 1987. № 1. С. 155–161.

20. Брезгунов В.С., Ферронский В.И. Макро- и микроэлементы в поровых водах глубинных областей Южного и Среднего Каспия // Водные ресурсы, 2010. Т. 37. № 6. С. 700–708.
21. Брезгунов В.С., Ферронский В.И. Содержание ряда микроэлементов в Каспийском море в связи с различными типами распределения растворенных элементов в морской среде (по результатам экспедиционных работ 1995 г.) // Водные ресурсы. 2004. Т. 31. № 1. С. 73–77.
22. Бреховских В.Ф., Волкова З.В. Пространственно-временные изменения гидрохимических показателей Нижней Волги // Современные проблемы водохранилищ и их водосборов: Труды V Междунар. науч.-практ. конф. (29-31 мая 2015 г., Пермь). Т. 2: Химический состав и качество воды. Геоэкология и водная экология. Пермь: Перм. гос. нац. исслед. ун-т, 2015. С. 21–26.
23. Бреховских В.Ф., Волкова З.В., Кочарян А.Г. Микроэлементы в воде, взеси и донных отложениях Волжского каскада и Нижней Волги // Водные ресурсы Волги: настоящее и будущее, проблемы управления. Сб. докладов Всерос. научно-практич. конф., 3–5 октября 2007. Астрахань, 2008. С. 41–46.
24. Бреховских В.Ф., Волкова З.В., Катунин Д.Н., Казмирук В.Д., Казмирук Т.Н., Островская Е.В. Тяжелые металлы в донных отложениях Верхней и Нижней Волги // Водные ресурсы, 2002а. Т. 29. № 5. С. 587–595.
25. Бреховских В.Ф., Волкова З.В., Кочарян А.Г. Тяжелые металлы в донных отложениях Ивановского водохранилища // Водные ресурсы, 2001. Т. 28. № 3. С. 310–319.
26. Бреховских В.Ф., Волкова З.В., Монахов С.К. Динамика потоков загрязняющих веществ в дельте р. Волги // Вода: химия и экология, 2011. № 4. С. 9–17.
27. Бреховских В.Ф., Волкова З.В., Островская Е.В. О связи речного стока и гидрохимических показателей на Нижней Волге // Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов: Труды IV Всерос. науч. конф. с междунар. участием (15-18 сентября 2015 г., Москва). Москва: ИВП РАН, 2015а. С. 143-145.
28. Бреховских В.Ф., Волкова З.В., Островская Е.В. Особенности накопления загрязняющих веществ в донных отложениях Нижней Волги // Природно-ресурсные, экологические и социально-экономические проблемы окружающей среды в крупных речных бассейнах. М.: Медиа-Пресс, 2005а. С. 109–119.
29. Бреховских В.Ф., Волкова З.В., Островская Е.В., Петрова Н.В., Курдина Л.В. Об особенностях режимов формирования качества вод Нижней Волги // Вода: химия и экология. 2015б. № 2. С. 17–24.
30. Бреховских В.Ф., Волкова З.В., Перекальский В.М. К проблеме вторичного загрязнения водных объектов // Инженерная экология, 1999а. № 5. С. 18–23.
31. Бреховских В.Ф., Волкова З.В., Перекальский В.М. Математическое моделирование процессов обмена веществом между донными отложениями водой // Современные проблемы водохранилищ и их водосборов. Тр. Международ. конф. Пермь, 2009а. Т.1. С. 187–192.
32. Бреховских В.Ф., Волкова З.В., Перекальский В.М. Методические подходы к оценке размеров зоны влияния крупных промышленных центров на качество воды в реке // Научное обеспечение реализации «Водной стратегии Российской Федерации на период до 2020 г.»: Сборник науч. тр. Всерос. науч. конф. Т. 1. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2015в. С. 256–263.
33. Бреховских В.Ф., Волкова З.В., Перекальский В.М. Оценка воздействия промышленного центра на качество вод реки // Тр. Международной научно-практической конференции 28 мая-30 мая 2013 г., г. Пермь. Современные проблемы водохранилищ и их водосборов, т.П., Химический состав и качество воды, науч. ред. А.Б. Китаев, Пермский гос. нац. исслед. ун-т, Пермь, 2013, с. 17-22.

34. Бреховских В.Ф., Волкова З.В., Перекальский В.М. Современное состояние качества воды и донных отложений Нижней Волги: моделирование и оценка последствий экстремальных ситуаций // Водные проблемы крупных речных бассейнов и пути их решения. Сб. докладов Всерос. науч. конф. Барнаул, 2009б. С. 242–251.
35. Бреховских В.Ф., Волкова З.В., Перекальский В.М., Ильзова Ф.Ш. Тяжелые металлы в донных отложениях Нижней Волги и дельты реки // Вода: химия и экология, 2010а. № 2. С. 2–10.
36. Бреховских В.Ф., Казмирук В.Д., Савенко А.В. Трансформация стока растворенных веществ в устьевой области Волги // Геохимия. 2005б. № 6. С. 681–688.
37. Бреховских В.Ф., Казмирук Т.Н., Казмирук В.Д. Донные отложения Иваньковского водохранилища: состояние, состав, свойства. М.: Наука, 2006а. 176 с.
38. Бреховских В.Ф., Катунин Д.Н., Островская Е.В., Перекальский В.М., Попова О.В. Процессы переноса и накопления тяжелых металлов на Нижней Волге // Водные ресурсы, 1999б. Т. 26. № 4. С. 451–461.
39. Бреховских В.Ф., Островская Е.В., Катунин Д.Н., Волкова З.В. О влиянии стока р. Волга на распределение тяжелых металлов в ее устьевом взморье // Метеорология и гидрология, 2006б. № 2. С. 88–97.
40. Бреховских В.Ф., Перекальский В.М. Моделирование процесса распространения загрязняющих веществ в приливном устье Северной Двины. // Метеорология и гидрология. 2002. № 12, с. 86–93.
41. Бреховских В.Ф., Перекальский В.М., Абрамов Н.Н., Филимонова М.К. Моделирование влияния сброса загрязняющих веществ на качество воды в реке // Проблемы безопасности в водохозяйственном комплексе России. Труды Всерос. научн. конф., г. Краснодар, 2010б, С. 225–232.
42. Бруевич С.В. Геохимические черты Каспийского моря // Природа, 1938. № 4. С.16–27.
43. Брукс Р.Р. Загрязнение микроэлементами // Химия окружающей среды. М.: Химия, 1982. 371 с.
44. Брусиловский С.А., Лаптева Л.А., Кабанов П.Н. Влияние разгрузки подземных вод на распределение хлор-иона в донных осадках Каспийского моря. // Взаимосвязь поверхностных и подземных вод. М.: Изд. МГУ. 1973. Вып.3.
45. Брызгалов В.А., Никаноров А.М., Косменко Л.С., Решетняк О.С. Устьевые экосистемы крупных рек России: Антропогенная нагрузка и экологическое состояние. Ростов-на-Дону: Изд. Южного федерального университета, 2015. 164 с.
46. Бутаев А.М., Кабыш Н.Ф. О роли углеводородокисляющих микроорганизмов в процессах самоочищения прибрежных вод дагестанского побережья Каспийского моря от нефтяного загрязнения // Вестник Дагестанского научного центра РАН. 2002. № 11. С. 1-9.
47. Веницианов Е.В., Кочарян А.Г. Тяжелые металлы в природных водах // Воды суши: проблемы и решения. М.: ИВП РАН, 1994. С. 299–326.
48. Веницианов Е.В., Лепихин А.П. Физико-химические основы моделирования миграции и трансформации тяжелых металлов в природных водах. Екатеринбург: РосНИИВХ, 2002. 236 с.
49. Волкова З.В., Бреховских В.Ф. Многолетние изменения гидрохимических характеристик в водах нижней Волги // Водная стихия: опасности, возможности прогнозирования, управления и предотвращения угроз: материалы всероссийской научной конференции, г. Краснодар, 07-13 октября 2013. Новочеркасск: ЛИК, 2013 с. 286–291.
50. Волкова З.В., Бреховских В.Ф. Оценка влияния климатических факторов на изменение гидрохимических показателей Нижней Волги// Вода: химия и экология. 2016. № 9. с. 39-46.

51. Волкова З.В., Бреховских В.Ф. Оценка состояния загрязненности вод Нижней Волги // Вода и водные ресурсы: системообразующие функции в природе и экономике. Сб. науч. трудов. Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2012. С. 175–179.
52. Галкин Л.М. Решение диффузионных задач методом Монте-Карло. М.: Наука 1975,
53. Гидрометеорология и гидрохимия морей. Каспийское море. Вып. 1: Гидрометеорологические условия. СПб.: Гидрометеоздат, 1992. 359 с.
54. Гидрометеорология и гидрохимия морей. Каспийское море. С-Пб.: Гидрометеоздат, 1996. Т.6. Вып. 2. 322 с.
55. Годунов С.К., Забродин А.В., Иванов М.Я., Крайко А.Н., Прокопов Г.П. Численное решение многомерных задач газовой динамики. М.: Наука, 1974. 384с.
56. Гордеев В.В. Геохимия системы река-море. М. 2012. 452 с.
57. Гордеев В.В. Речной сток в океан и черты его геохимии. М.: Наука, 1983. 160 с.
58. Гордеев В.В., Лисицин А.П. Средний химический состав взвесей рек мира и питание океанов осадочным материалом // Доклады АН СССР, 1978. Т. 238. №1. С.225–228.
59. Горшков С.П., Кондратова Т.И. О загрязнении тяжелыми металлами озер Мичиган, Эри и Онтарио // Водные ресурсы, 1980. №1. С. 45–53.
60. Государственные доклады о состоянии природных ресурсов и охране окружающей среды Астраханской области за 2008–2010 гг. Астрахань, 2009–2011.
61. Государственный доклад о состоянии окружающей природной среды Волгоградской области в 1996 г. Волгоград: Офсет, 1997. 95 с.
62. Государственный контроль качества воды. М.: ИПК Издательство стандартов, 2001. 687 с.
63. Гурвич Л.М. Нефтяное загрязнение гидросферы: источники поступления, формы нахождения, методы и технические средства предотвращения. Автореф. дис. докт. техн. наук. Москва: ИО РАН, 1997. 38 с.
64. Дацко В.Г. Органическое вещество в водах южных морей СССР. М.: Изд. АН СССР, 1959. 271 с.
65. Демин А.П. Мелиорация - фактор продовольственной безопасности // Экономика сельского хозяйства России. 2012. № 12. С.75-85.
66. Демин А.П., Исмаилов Г.Х. Водопотребление и водоотведение в бассейне Волги // Водные ресурсы, 2003. Т. 30. № 3. С. 366–380.
67. Демина Л.Л., Гордеев В.В., Фомина Л.С. Формы железа, марганца, цинка и меди в речной воде и их изменения // Геохимия, 1978. №8. С. 1211–1229.
68. Денисов В.В. Экология: Учебное пособие. Ростов: МарТ, 2002. 640 с.
69. Денисова А.И., Нахшина Е.П., Новиков Б.И., Рябов В.К. Донные отложения водохранилищ и их влияние на качество воды. Киев: Наукова Думка, 1987. 164 с.
70. Дикаревский В.С., Курганов А.М., Нечаев А.П., Алексеев М.И. Отведение и очистка поверхностных сточных вод. Л.: Стройиздат, 1990. 223 с.
71. Дмитриев Е.А. Математическая статистика в почвоведении. М: Книжный дом ЛИБРОКОМ, 2009. 328 с.
72. Егоров И.Г., Зубрилкин Е.И., Русаков Г.В. Заращение водной растительностью взморья Волги и его влияние на гидрологический режим // Сб. работ Астраханской зональной гидрометобсерватории. Гидрометеоздат, 1980. Вып. 2. С. 41–51.
73. Ежегодник качества морских вод по гидрохимическим показателям за 2009 г. Обнинск: «Арטיפекс», 2010. 174 с.
74. Захарова Е.А., Савенко В.С. Фтор и бор в зоне смешения вод р. Волги и Каспийского моря // Геохимия, 1998. № 2. С. 215–217.
75. Зекцер И.С., Племенов В.А., Касьянова Н.А. О роли современной тектоники и грязевого вулканизма в водно-солевом балансе Каспийского моря // Водные ресурсы. 1994. № 4. С. 437–443.
76. Иванов В.П., Катунин Д.Н., Курочкина Т.Ф., Попова О.В., Попов О.П. Изучение степени загрязнения водотоков низовья Волги и в районе Астраханского газового

- комплекса // Эколого-гидрогеологическое и гидрологические исследования природно-техногенных систем в районах газовых и газоконденсатных месторождений. М.: ИРЦ Газпром, 1998. С. 145–148.
77. Иванов М.В., Саввичев А.С., Клювиткин А.А., Чульцова А.Л., Захарова Е.Е., Русанов И.И., Леин А.Ю., Лисицын А.П. Возобновление сероводородного заражения водной толщи глубоководных впадин Каспийского моря // Доклады АН. 2013. Т. 453. № 1. С. 76–81.
78. Израэль Ю.А., Цыбань А.В. Антропогенная экология океана. Л.: Гидрометеоздат. 1989. 528 с.
79. Израэль Ю.А., Цыбань А.В. Антропогенная экология океана. М. Флинта: Наука, 2009. 532 с.
80. Израэль Ю.А., Цыбань А.В., Панов Г.В., Колобова Т.П., Куликов А.С. Современное состояние прибрежных экосистем морей Российской Федерации // Метеорология и гидрология, 1993. № 9. С. 6–20.
81. Изучение и обзор стока основных загрязняющих веществ из Волжского каскада. Сводный отчет по проекту № RER03G31 (00034997). Москва, 2006. 119 с.
82. Инструкция по формированию и представлению оперативной информации об экстремально высоких и высоких уровнях загрязнения поверхностных и морских вод, а также их аварийном загрязнении. М.: ИГКЭ, 2001. 17 с.
83. Информационный портал «ЛАДА. Новости города Актау». 22 ноября 2012. [http://lada.kz/company\\_news/1743-gruzooborot-aktauskogo-morskogo-torgovogo-porta-kazahstan-za-2011-god-snizilsya-na-55-do-121-mln-tonn.html](http://lada.kz/company_news/1743-gruzooborot-aktauskogo-morskogo-torgovogo-porta-kazahstan-za-2011-god-snizilsya-na-55-do-121-mln-tonn.html)
84. Казмирук В.Д., Казмирук Т.Н., Бреховских В.Ф. Зарастающие водотоки и водоемы: динамические процессы формирования донных отложений. М.: Наука, 2004. 310 с.
85. Казмирук В.Д. Гидравлические сопротивления высшей водной растительности // Водные ресурсы, 1990. №1. С. 147–154.
86. Касимов Н.С., Геннадиев А.Н., Кучеряева В.В., Лычагин М.Ю., Горбунова И.А. Ландшафтно-геохимические изменения прибрежной зоны при колебаниях уровня Каспийского моря // Информационный бюллетень РФФИ, 1999. Т. 7. № 5. С. 316–316.
87. Каспийское море: Гидрология и гидрохимия. (Р.В.Николаева, Л.С.Кулакова, Л.С.Евсеева и др.) М.: Наука, 1986. 262 с.
88. Каспийское море: Ихтиофауна и промысловые ресурсы (В.Н. Беляева, Е.Н. Казанчев, В.М. Распопов). М.: Наука, 1989. 236 с.
89. Каспийское море: Структура и динамика вод. М.: Наука 1990. 164 с.
90. Касымов А.Г. Экология Каспийского озера. Баку: Элм. 1994. 237 с.
91. Катунин Д.Н. Гидроэкологические основы формирования экосистемных процессов в Каспийском море и дельте реки Волги. Астрахань: КаспНИРХ, 2014. 478 с.
92. Катунин Д.Н., Курочкина Т.Ф., Островская Е.В. Эколого-токсикологическая характеристика дельты р. Волги и Северного Каспия в условиях антропогенного воздействия на биоресурсы и среду обитания // Рыбохозяйственные исследования на Каспии. Астрахань: КаспНИРХ, 1998. С. 14–22.
93. Катунин Д.Н., Островская Е.В. Тяжелые металлы в донных отложениях Нижней Волги // Рыбохозяйственные исследования на Каспии. Астрахань: КаспНИРХ, 1999. С. 44–50.
94. Катунин Д.Н., Хрипунов И.Л., Зайцев А.Н., Немошклов С.М. Каналы-рыбоходы дельты реки Волги. Астрахань: КаспНИРХ, 2010. 126 с.
95. Кашин Д.В., Дегтярева Л.В. Оценка состояния вод Северного Каспия по биогидрохимическим показателям// Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2013, №5, с. 60-64.
96. Кирьянов С.В., Афанасьева Н.А. Влияние стока Волги на состояние загрязнения Северного Каспия // Метеорология и гидрология, 1992. № 6. С. 114–117.

97. Кичигин В.И., Палагин Е.Д. Комплексная оценка качества природных вод // Водоснабжение и санитарная техника, 2005. №7. С. 11–15.
98. Кленкин А.А., Агапов С.А. Динамика распределения нефтепродуктов в воде и донных отложениях Азовского и Черного морей после аварии судов в Керченском проливе // Водные ресурсы, 2011. Т. 38, № 2. С. 214–222.
99. Кленкин А.А., Павленко Л.Ф., Скрыпник Г.В., Ларин А.А. Биогенные углеводороды и их влияние на оценку нефтяного загрязнения Азовского моря // Водные ресурсы, 2010. Т. 37. № 5. С. 605–611.
100. Кленова М.В. Отражение динамики русел дельтовых проток на механическом составе донных отложений (на примере дельты Волги) // Дельтовые и мелководноморские отложения. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 43–48.
101. Клиге Р.К., Селиванов А.О. Баланс осадочного вещества в Каспийском море и его возможная роль в изменениях уровня водоема // Водные ресурсы, 1995. Т. 22. № 3. С. 330–335.
102. Козина Н.В. Минеральный состав донных отложений и особенности современного осадконакопления в Каспийском море. – Автореферат ... канд. геол.-минер. наук. – Москва, 2015. 34 с.
103. Козина Н.В., Новигатский А.Н. Состав обломочных минералов поверхностного слоя донных осадков Каспийского моря // Океанология, 2014, том 54, № 3, с. 378–395
104. Коломийцев Н.В., Райнин В.Е., Мюллер Г. Исследования загрязненности донных отложений как основа мониторинга состояния водотоков // Мелиорация и водное хозяйство, 2001. № 3. С. 11–15.
105. Комаровский Ф.Я., Полищук Л.Р. Ртуть и другие тяжелые металлы в водной среде: миграции, накопление, токсичность для гидробионтов // Гидробиологический журнал, 1981. Т. XVII. С. 71–83.
106. Кораблева А.И. Оценка загрязнения водных экосистем тяжелыми металлами // Водные ресурсы, 1991. № 2. С. 105–111.
107. Корж В.Д. Геохимия элементного состава гидросферы. М.: Наука, 1991. 243с.
108. Косарев А.Н., Кураев А.В., Ноконова Р.Е. Особенности современных гидрологических условий Северного Каспия // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. География. 1996. № 5. С. 47–53.
109. Косарев А.Н., Тужилкин В.С. Климатические термохалинные поля Каспийского моря. М.: ГОИН, МГУ, 1995. 91 с.
110. Кочарян А.Г., Бреховских В.Ф., Волкова З.В., Островская Е.В. Гидроэкология: Тяжелые металлы в водах реки Волга // Инженерная экология, 2009. № 1. С. 4–13.
111. Краснова Н.Г. Образование отложений дельты Волги // Труды ГОИН, 1951. Вып.18(30). С. 80–147.
112. Красножон Г.Ф., Ковалев Е.Э. О возможности получения гидролого-экологической информации по дельте Волги при помощи компьютерной обработки космических фотоснимков // Тр. III междунар. конф. по сельскохозяйственным и природным ресурсам. М.: Сельскохозяйственная академия им. К.А. Тимирязева, 2004. Т. 2. С. 958–962.
113. Кукса В.И. Южные моря (Аральское, Каспийское, Азовское и Черное) в условиях антропогенного стресса. СПб.: Гидрометеиздат, 1994. 318 с.
114. Курапов А.А. и др. Производственный экологический мониторинг и состояние загрязненности морской среды на акватории лицензионных участков ОАО «ЛУКОЙЛ» и ООО «Каспийская нефтяная компания» в северной части Каспийского моря // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2005. №7. С. 37-43.
115. Курапов А.А. Охрана природной среды при освоении нефтегазовых месторождений Северного Каспия. Автореферат докт. биол. наук. Махачкала. 2006. 40с.

116. Курапов А.А., Попова Н.В., Островская Е.В. Экологическая безопасность нефтяных операций на мелководном шельфе. Международная практика и опыт российских компаний на Северном Каспии. Астрахань, 2006. 266 с.
117. Лапин И.А., Красюков В.Н. Влияние гуминовых кислот на поведение тяжелых металлов в эстуарных водах // *Океанология*, 1986. Т.26. Вып. 4. С. 621–627.
118. Лапин И.А., Малютин А.Н., Варвавина Г.В., Чудинова Э.Г., Кочарян А.Г. Изучение распределения и миграции тяжелых металлов в воде дельты Волги // *Водные ресурсы*, 1990. № 1. С. 111–118.
119. Лебедева Е.С. Загрязнение шельфа морей России нефтяными углеводородами и пестицидами // *Геоэкология шельфа и берегов морей России*. М.: Ноосфера, 2001. С. 289–327.
120. Леонов А.В., Дубинин А.В. Взвешенные и растворенные формы биогенных элементов, их соотношение и взаимосвязь в основных притоках Каспийского моря // *Водные ресурсы*. 2001. Т. 28. №3. С. 261-279.
121. Леонов А.В., Чичерина О.В., Семяк Л.В. Математическое моделирование процессов загрязнения морской среды нефтяными углеводородами и их деградации в экосистеме Каспийского моря // *Водные ресурсы*, 2011. Т. 38. № 6. С. 707–732.
122. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеоздат, 1986. 272 с.
123. Лисицын А.П. Литология литосферных плит // *Геология и геофизика*, 2001. Т. 42. № 4. С. 522–559.
124. Лисицын А.П. Маргинальный фильтр океанов // *Океанология*, 1994. Т.34. № 5. С. 735–747.
125. Лисицын А.П. *Мировой океан*. М.: Научный мир, 2014, 2, 331-571.
126. 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.
127. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. М.: Химия, 1971. 375 с.
128. Лычагин М.Ю., Касимов Н.С., Курьякова А.Н., Крооненберг С.Б. Геохимические особенности аквальных ландшафтов дельты Волги // *Известия РАН. Серия геогр.*, 2011. № 1. С. 100–113.
129. Лычагин М.Ю., Касимов Н.С., Кучеряева В.В., Лычагина Н.Ю., Олиференко Н.Л. Особенности геохимической структуры донных осадков дельты Волги // *ГИС Астраханского заповедника. Геохимия ландшафтов дельты Волги. (Геоэкология Прикаспия. Вып. 3)*. М.: Географический факультет МГУ, 1999. С. 111–123.
130. Лычагина Н.Ю., Касимов Н.С., Лычагин М.Ю. Биогеохимия макрофитов дельты Волги // *Геоэкология Прикаспия. Вып.4*. М.: Географ.ф-т МГУ, 1998. 84 с.
131. Люцарев С.В. Определение органического углерода в морских донных отложениях методом сухого сжигания // *Океанология*, 1986. Т. 26. Вып. 4. С. 704–708.
132. Майстренко В.Н., Клюев Н.А. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. М.: БИНОМ, 2004. 323 с.
133. Макарова Е.Н., Монахов С.К., Гаврилова Е.В., Петреченкова В.Г., Холина О.И. Роль Волго-Каспийского канала в транзите загрязняющих веществ из Волги в Северный Каспий // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*, 2009. № 9. С. 50–55.
134. Максимова М.П., Метревели М.П. Органическое вещество в водах дельты и устьевого взморья Волги. М.: ОНТИ ВНИРО, 1982. 121 с.
135. Материалы к Государственному докладу о состоянии окружающей природной среды РФ по Астраханской области за 1995 г. Астрахань: ООО ЦНТЭП, 1996. 160 с.
136. Методические указания по определению тяжелых металлов в кормах и растениях и их подвижных соединений в почвах. М.: ЦИНАО, 1993. 40 с.

137. Мехтиев А.Ш., Гюль А.К. Техногенное загрязнение Каспийского моря. Баку: Элм, 2006. 142 с.
138. Митина Н.Н., Малашенков Б.М. Влияние изменений уровня Каспийского моря на устойчивость ряда элементов экосистемы его северного региона // *Вода: химия и экология*. 2013. №6. С. 10-15.
139. Михайлов В.Н. Устья рек России и сопредельных стран: прошлое, настоящее и будущее. М.: ГЕОС, 1997. 413 с.
140. Моисеенко Т.И. Теоретические основы нормирования антропогенных нагрузок на водоемы Субарктики. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1997. 261 с.
141. Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А., Шарова Ю.Н., Покоева А.Г. Экотоксикологическая оценка последствий загрязнения вод р. Волги // *Водные ресурсы*. 2005. Т. 32. № 4. С. 410–424.
142. Моисеенко Т.И., Даувальтер Т.И., Родюшкин Т.И. Геохимическая миграция элементов в субарктическом озере (на примере озера Имандра). Апатиты. Изд-во КНЦ РАН, 1997. 127 с.
143. Молоков М.В., Шифрин В.Н. Очистка поверхностного стока с территории городов и промышленных площадок. М.: Стройиздат, 1977. 102 с.
144. Монахов С.К., Татарников В.О., Тарасова Р.А., Попова Н.В., Курапов А.А., Зайцев В.Ф., Мелякина М.И. Диагноз основных источников загрязнения районов нефтегазодобычи, расположенных в зоне смещения речных и морских вод // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*, 2009. № 9. С. 46–49.
145. Муллинс Д. Химия загрязнения воды // *Химия окружающей среды*. М.: Химия, 1982. С. 276–345.
146. Мур Дж.В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах: контроль и оценка влияния. М.: Мир, 1987. 288 с.
147. Найденко В.В. Великая Волга на рубеже тысячелетий: от экологического кризиса к устойчивому развитию. Нижний Новгород: Промграфика, 2003. 432 с.
148. Нельсон Смит А. Нефть и экология моря. М.: Прогресс, 1977. 302 с.
149. Немировская И.А. Диагенез углеводов в донных осадках Юго-Восточной Атлантики // *Геохимия*, 1994. № 1. С. 122–132.
150. Немировская И.А. Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). Москва: Научный мир, 2013. 432 с.
151. Немировская И.А. Нефтяные углеводороды в океане. // *Природа*. 2008. № 3. С. 17-27.
152. Немировская И.А. Углеводороды в воде и донных осадках в районе постоянного нефтяного загрязнения // *Геохимия*. 2007. № 7. С. 704-717.
153. Немировская И.А. Углеводороды в океане (снег–лед–вода–взвесь–донные осадки) М.: Науч. Мир, 2004. 328 с.
154. Немировская И.А. Углеводороды в современных осадках Каспийского моря // *Водные ресурсы*. 2016. №1. - С. 60 –69.
155. Немировская И.А., Бреховских В.Ф. Генезис углеводов во взвеси и в донных осадках северного шельфа Каспийского моря // *Океанология*, 2008. Т. 48. № 1. С. 48–58.
156. Немировская И.А., Бреховских В.Ф. Углеводороды донных осадков маргинального фильтра Волги // *Доклады АН*, 2006. Т. 406. № 3. С.364–369.
157. Немировская И.А., Бреховских В.Ф., Казмирук В.Д. Алифатические и полиароматические углеводороды в донных осадках устьевое взморья р. Волги // *Водные ресурсы*, 2006. Т. 33. № 3. С. 300–310.
158. Немировская И.А., Козина Н.В., Лисицын А.П. Происхождение углеводов в современных осадках Каспийского моря // *Доклады АН*. 2014. Т. 459, N4. С 490–495.

- 159.Немировская И.А., Лисицын А.П. Пространственная изменчивость различных соединений в воде, взвеси и осадках Волги // Доклады АН, 2011. Т. 437. № 6. С. 813–819.
- 160.Немировская И.А., Островская Е.В., Алексеев А.Г. Происхождение углеводов в донных осадках Северного Каспия// Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2015. - №12. - С. 17-22.
- 161.Никаноров А.М. Региональная гидрохимия: учебное пособие. Ростов-на-Дону: НОК, 2011. 388 с.
- 162.Никаноров А.М., Жулидов А.В., Покаржевский А.Д. Биомониторинг тяжелых металлов в пресноводных экосистемах. Л.: Гидрометеиздат, 1985. 144 с.
- 163.Никаноров А.М., Страдомская А.Г. Проблемы нефтяного загрязнения пресноводных экосистем. Ростов-на-Дону: НОК, 2008. 222 с.
- 164.Николаев В.А. Геологическая история, рельеф и аллювиальные отложения // Природа и сельское хозяйство Волго-Ахтубинской долины и дельты Волги. М.: Изд-во МГУ, 1962. С. 14–56.
- 165.Новожилова М.И., Попова Л.Е. Бактериопланктон Среднего и Южного Каспия //Экологические аспекты водной микробиологии. - Новосибирск: Наука, 1984. - С.27-34.
- 166.Новожилова М.И., Попова Л.Е. Грибы-сапрофиты Каспийского моря // Гидробиологический журнал. - 1980. - Т.16. - №1. - С.37-44.
167. Нормы и критерии оценки загрязнения донных отложений в водных объектах. Региональный норматив. СПб.: Гидрометеиздат, 1996. 20 с.
- 168.Обзор состояния и загрязнения морской среды северо-западной части Каспийского моря в 2012 г. Астрахань, 2014. 82 с.
- 169.Обзор состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации за 2015 год. М.: Росгидромет, 2015 204 с.
- 170.Оксиюк О.П., Жукинский В.Н., Брагинский Л.П., Линник П.Н., Кузьменко М.И., Кленус В.П. Комплексная экологическая классификация качества поверхностных вод суши // Гидробиологический журнал, 1993. Т. 29. № 4. С. 62–76.
- 171.Орлов А.С., Долгополова Е.Н., Дебольский В.К., Губеладзе Д.О. Распределение скоростей и гидравлическое сопротивление в русловых потоках // Водные ресурсы, 1986. Т. 2, С. 13–19.
- 172.Островская Е.В., Бреховских В.Ф., Волкова З.В., Монахов С.К., Курапов А.А., Кочарян А.Г. Тяжелые металлы в системе «дельта Волги – Северный Каспий» // Юг России: экология, развитие, 2008. № 4. С. 133–140.
- 173.Островская Е.В., Колокольцев С.Н., Колмыков Е.В. Состояние окружающей среды в районе Центрально-Астраханского газоконденсатного месторождения в Волго-Ахтубинской пойме. Астрахань: ИП Малышев, 2015. 230 с.
- 174.Островская Е.В., Литвинов К.В., Колмыков Е.В., Попова Н.В., Пронина Т.С. Содержание и состав углеводов в донных отложениях фоновых районов Астраханского биосферного заповедника // Труды Каспийского филиала ИО РАН. Вып. 1. Окружающая среда и экосистема Каспийского моря. Астрахань, 2016. С. 83-97.
- 175.Островская Е.В., Немировская И.А., Бреховских В.Ф., Курапов А.А. Влияние геохимического барьера «река–море» на нефтяное загрязнение донных отложений в районах освоения нефтегазовых месторождений Северного Каспия // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе, 2009а. № 9. С. 34–42.
- 176.Островская Е.В., Немировская И.А., Бреховских В.Ф., Монахов С.К., Курапов А.А. Углеводы воды и взвеси в районе геохимического барьера дельта р. Волга – Северный Каспий // Юг России: экология, развитие, 2009б. № 4. С. 150–159.
- 177.Панин Г.Н., Мамедов Р.М., Митрофанов И.В. Современное состояние Каспийского моря. М: Наука, 2005. 356 с.

178. Папченков В.Г. Растительный покров водоемов и водотоков Среднего Поволжья. Ярославль: ЦМПМУБ и НТ, 2001. 214 с.
179. Патанкар С.В. Численные методы решения задач теплообмена и динамики жидкости. М.: Энергоиздат, 1984. 274 с.
180. Пахомова А.С. Органическое вещество в донных отложениях Каспийского моря // Труды ГОИН, 1961. Вып. 59. С. 58–84.
181. Пахомова А.С., Затучная Б.М. Гидрохимия Каспийского моря. Л: Гидрометеиздат, 1966. 343 с.
182. Перекальский В.М., Абрамов Н.Н. Математическая модель распространения загрязняющих веществ в водном объекте // Вода: химия и экология, 2012. № 4. С. 21–25.
183. Перекальский В.М., Кременецкая Е.Р. Математическое моделирование термогидродинамического и кислородного режимов водоемов // Метеорология и гидрология, 2007. № 6. С. 60–72.
184. Петрова В.И., Батова Г.И., Куршева А.В., Литвиненко И.В., Савинов В.М., Савинова Т.Н. Геохимия полициклических ароматических углеводородов донных осадков Восточно-арктического шельфа // Океанология, 2008. Т. 48. № 2. С. 215–223.
185. Петрова В.И., Хорошко Л.А., Жаковская З.А., Викторовский И.В. Содержание и состав полиароматических углеводородов в малых реках водосбора восточной части Финского залива // Водные ресурсы, 2009. Т. 36. № 4. С. 452–458.
186. Полонский В.Ф., Солодовникова Т.Ю. Оценка трансформации половодных гидрографов стока и уровней воды Нижней Волги и ее дельты // Метеорология и гидрология, 2009. № 9. С. 79–91.
187. Приказ Федерального агентства по рыболовству от 18 января 2010 г. N 20 г. Москва «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения». Опубликован 5 марта 2010 г. в «РГ» - Федеральный выпуск №5125.
188. Проблемы качества вод Нижней Волги и Северного Каспия / Под ред. В.Ф. Бреховских, Е.В. Островской. М.: Типография Россельхозакадемии, 2013. 300 с.
189. РД 118.02–90 Методическое руководство по биотестированию воды. М., 1991. 48 с.
190. РД 52.10.243–92. Руководство по химическому анализу морских вод. СПб.: Гидрометеиздат, 1993. 129 с.
191. РД 52.10.556–95. Методические указания. Определение загрязняющих веществ в пробах морских донных отложений и взвеси. М.: Гидрометеиздат, 1996. 50 с.
192. РД 52.18.595–96 (с изм. 1 2002, 2 2009). Федеральный перечень методик выполнения измерений, допущенных к применению при выполнении работ в области мониторинга загрязнения окружающей природной среды. 71 с.
193. РД 52.24.454–2006. Массовая концентрация нефтяных компонентов в водах. Методика выполнения измерений ИК-фотометрическим и люминесцентными методами с использованием тонкослойной хроматографии. Ростов-на-Дону, 2006. 49 с.
194. РД 52.24.643–2002. Методические указания. Метод комплексной оценки степени загрязненности поверхностных вод по гидрохимическим показателям. СПб.: Гидрометеиздат, 2003. 49 с.
195. РД 52.24.661–2004. Рекомендации. Оценка риска антропогенного воздействия приоритетных загрязняющих веществ на поверхностные воды суши. М.: Метеоагентство Росгидромета, 2006. 33 с.
196. РД 52.262–91 Методы отбора, обработки и концентрирования проб морской воды, льда, снежного покрова, донных отложений и образцов зообентоса в условиях морских экспедиций.

- 197.Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеоиздат, 1988. 224 с.
- 198.Рогов М.М., Скриптунов Н.А. Некоторые гидролого-морфологические особенности устьевой области Волги и их влияние на пути рационального использования водных ресурсов // Труды ГОИН, 1984. Вып. 172. С. 7–19.
- 199.Родюшкин И.В. Формы металлов в воде оз. Имандра // Проблемы химического и биологического мониторинга экологического состояния водных объектов Кольского Севера. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1995. С. 44–59.
- 200.Романенко В.И. Первичная продукция органического вещества в процессе фотосинтеза в каскаде волжских водохранилищ // Биологическая продуктивность и качество воды Волги и ее водохранилищ / Под ред. Буторина Н.В. М.: Наука, 1984. С. 48–60.
- 201.Романова Г.И. Сравнительная оценка методов извлечения микроэлементов из донных отложений // Гидрохимические материалы, 1988. Т. 103. С. 124–134.
- 202.Русанов Г.М. Состояние природных угодий предустьевого пространства взморья Волги и перспективы их дальнейших изменений // Бюлл. МОИП. Отд. биол., 1983. Т. 88. Вып. 5. С. 10–21.
- 203.Савенко А. В., Бреховских В. Ф. Микроэлементный состав макрофитов в дельте и на устьевом взморье Волги. // Материалы Международн. научн. конф. “Дельты Евразии: происхождение, эволюция, экология и хозяйственное освоение”. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2010. С. 295–302.
- 204.Савенко А.В. Геохимия стронция, фтора и бора в зоне смешения речных и морских вод. М.: ГЕОС, 2003. 170 с.
- 205.Савенко А.В. Поведение стронция в зоне смешения вод Волги и Каспийского моря // Водные ресурсы, 1999. Т. 26. № 2. С. 248–251.
- 206.Савенко А.В. Факторы, контролирующие геохимию урана в зоне смешения речных и морских вод // Геохимия. 2007. № 9. С. 1030–1037.
- 207.Савенко А.В., Бреховских В.Ф., Лабунская Е.Н. Межгодовая изменчивость распределения растворенных форм биогенных элементов в водах дельты Волги и ее связь с вариациями биомассы фитопланктона // Аридные экосистемы. 2011. Т. 17. № 4(49). С. 70–75.
- 208.Савенко А.В., Бреховских В.Ф., Покровский О.С. Макро- и микроэлементный состав вод дельты Волги и его межгодовая изменчивость // Аридные экосистемы. 2016. Т. 22. № 1(66). С. 11–19.
- 209.Савенко А.В., Бреховских В.Ф., Покровский О.С. Миграция растворенных микроэлементов в зоне смешения вод Волги и Каспийского моря (по многолетним данным) // Геохимия. 2014. № 7. С. 590–604.
- 210.Савенко А.В., Дубинина Е.О., Бреховских В.Ф. Изучение процессов смешения водных масс в устьевых областях рек на основе комплексной изотопно-химической методики // Физические проблемы экологии (Экологическая физика). М.: МАКС Пресс, 2008. № 15. С. 304–312.
- 211.Савенко А.В., Цыцарин А.Г., Повалишников Е.С. Поведение стронция, фтора и бора в устьевых областях Кубани и Дона // Водные ресурсы. 2002. Т. 29. № 6. С. 732–742.
- 212.Савенко В.С. Фтор в водах Каспийского моря // Каспийское море. Структура и динамика вод. М.: Наука, 1990. С. 156–159.
- 213.Саенко Г.С. Металлы и галогены в морских организмах. М.: Наука, 1992. 200 с.
- 214.Салманов М.А. Экология и биологическая продуктивность моря и нефтяное загрязнение. Баку: Элм. 1999. 400 с.
- 215.Скопинцев Б.А. О коагуляции гумусовых веществ речного стока в морской воде // Изв. АН СССР. Сер. географ. и геофиз., 1947. Т. 11. № 1. С. 21–36.

- 216.Скриптунов Н.А. Гидрология предустьевого взморья Волги. М.: Гидрометеиздат, 1958. 142 с.
- 217.Скриптунов Н.А. Схемы течений Северного Каспия // Труды ГОИН, 1984. Вып. 172. С. 139–152.
- 218.Соколова М.Н., Абля Э А Исследование биомаркеров в органическом веществе донных отложений Северного и Среднего Каспия // Вестник МГУ, сер. Геология, 2007, № 2, с. 49-57.
- 219.СП 11-102-97 Инженерно-экологические изыскания для строительства.
- 220.Сытник Ю.М., Арутюнова Н.В., Евтушенко Н.Ю. Тяжелые металлы в осетровых рыбах Каспия // Проблемы изучения, охраны и рационального использования природных ресурсов Волго-Ахтубинской поймы и дельты реки Волги. Астрахань, 1989. С. 97–98.
- 221.Техногенное загрязнение и процессы естественного самоочищения Прикавказской зоны Черного моря. М.: Недра, 1996. 502 с.
- 222.Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1. Методы химического анализа вод. М.: СЭВ, 1987. Т.1. 1244 с.
- 223.Устарбекова Д.А. Некоторые особенности биологии анчоусовой кильки *Clupeonella engrauliformis* (Borodin, 1904) Каспийского моря // Вестник АГТУ. Сер: Рыбное хозяйство. - 2014. - №4. - С.1-8.
- 224.Устьевая область Волги: гидролого-морфологические процессы, режим загрязняющих веществ и влияние колебаний уровня Каспийского моря. М.: ГЕОС, 1998. 280 с.
- 225.Федоров В.Д. О методах изучения фитопланктона и его активности. М.: Изд-во МГУ, 1979. 166 с.
- 226.Федоров В.Д., Капков В.И. (ред.) Практическая гидробиология. Пресноводные экосистемы. М.: ПИМ, 2006. 367 с.
- 227.Ферронский В.И., Поляков В.А., Куприн П.Н., Лобов А.Л. Природа колебания уровня Каспийского моря по результатам изучения донных осадков // Вод. ресурсы. 1999. Т. 26. № 6. С.652–666.
- 228.Характеристика загрязнения водотоков Волго-Ахтубинской поймы и дельты Волги. Астрахань: ООО КПЦ Полиграфпром, 2006. 52 с.
- 229.Хачатурова Т.А. Взвешенные вещества Каспийского моря и их биохимический состав // Океанология. - 1981. - Т.21. - №1. - С.70-76.
- 230.Холодов В.Н., Недумов Р.И., Лубченко И.Ю. Распределение железа, титана, марганца и малых элементов в размерных фракциях среднемиоценовых отложений Восточного Предкавказья // Литология и полезные ископаемые, 1979. № 6. С. 50–60.
- 231.Хрусталеv Ю.П. Закономерности современного осадконакопления в Северном Каспии. Ростов-на-Дону, 1978. 207 с.
- 232.Хрусталеv Ю.П., Ковалев В.В., Мартыненко Е.Г. Закономерности накопления и распределения тяжелых металлов в водной толще Каспийского моря // Материалы I Всесоюзн. конф. по рыбохозяйственной токсикологии. Рига. 1988. С. 175–177.
- 233.Чуйко Е.В., Попова О.В. Сезонная динамика тяжелых металлов в поверхностных водах Северного Каспия в 2002 г. // Материалы I Международн. научно-практич. конф. молодых ученых “Комплексные исследования биологических ресурсов южных морей и рек”. 7–9 июля 2004 г. Астрахань, Россия. Астрахань: Изд-во КаспНИРХ, 2004. С. 204–206.
- 234.Чуйков Ю.С, Бухарицын П.И., Киселева Л.А., Фильчаков В.А., Сапрыкин В.Н., Лабунская Е.Н. Гидролого-гидробиологический режим Нижней Волги // Экология Астраханской области, 1996. Вып. 4. Астрахань. 256 с.
- 235.Шиганова Т.А., Сапожников В.В., Мусаева Э.И., Доманов М.М., Булгакова Ю.В., Белов А.А., Зазуля Н.И., Зернова В.В., Кулешов А.Ф., Сокольский А.Ф., Имирбаева Р.И., Микуиза А.С. Условия, определяющие распределения гребнивика

- MNEMIOPSIS LEIDYI и его воздействие на экосистему Северного Каспия // *Океанология*, 2003. Т. 43. № 5. С. 716–733.
236. Экологическая политика ОАО «ЛУКОЙЛ» на Каспийском море. Т.2. Охрана окружающей среды при поиске, разведке и добычи углеводородного сырья в северной части Каспийского моря. Астрахань, 2003. 256 с.
237. Экологические мониторинговые исследования на лицензионном участке «Северный» ООО «Лукойл-Нижевожскнефть» (1997–2006 гг.). Астрахань: КаспНИРХ, 2007. 432 с.
238. Absheron Block. ABX 2. Environmental baseline study. March 2010. (<http://www.azecolab.com/customer/ABX2-Az.pdf>).
239. Al-Hejuje M.M., Hussain N.A., Al-Saad H.T. Total Petroleum Hydrocarbons (TPHs) n-alkanes and Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in water of Shatt Al-Arab River – part 1 // *Global Journal of Biology Agriculture and Health Sciences*. 2015. V. 4(1). P. 88-94.
240. Ali A.A.M., Hamed M.A., Abd El-Azim H. Heavy metals distribution in the coral reef ecosystems of the Northern Red Sea. // *Helgol. Mar. Res.* 2011. No. 65. P. 67–80.
241. Aprile, F.M. & Bouvy, M. Distribution and enrichment of heavy metals in sediments at the Tapacurá River Basin, Northeastern Brazil. // *Braz. J. Aquat. Sci. Technol.* 2008. V. 12(1). P. 1-8.
242. Balkis N. et al. Heavy metal concentrations in water, suspended matter, and sediment from Gökova Bay, turkey. // *Environ. Monit. Assess.* 2010. No. 167. P. 359-370.
243. Barbieri M. The Importance of Enrichment Factor (EF) and Geoaccumulation Index (Igeo) to Evaluate the Soil Contamination. *J Geol Geophys.* 2016. No. 5. P. 237.
244. Beg M.U., Saeed T., Al-Muzaini S., Beg K.R., Al-Bahloul M. Distribution of petroleum hydrocarbon in sediment from coastal area receiving industrial effluents in Kuwait // *Ecotoxicology and Environmental Safety.* 2003. No. 54. P. 47-55.
245. 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. № 2. P. 145–161.
246. Bowen H.J.M. Environmental chemistry of the elements. L.: Acad. Press, 1979. 333 p.
247. Bowen H.J.M. Trace elements in biochemistry. L.: Acad. Press, 1966. 241 p.
248. Brekhovskikh V.F., Debolsky V.K., Vishnevskaya G.N., Zolotareva N.S. Erosion of cohesive bottom sediments: The influence of benthos // *J. of Hydraulic Res.*, 1991. V. 29. № 2. P. 149–160.
249. Brezgunov V.S. Study of water exchange in sea–river water mixing zones using the isotopic composition–salinity diagram // *Nucl. Geophys.* 1990. V. 4. № 1. P. 71–77.
250. Brook E.J., Moore J.N. Particle-size and chemical control of As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn in bed sediment from the Clark Fork River, Montana (USA) // *Sci. Total Environ.*, 1988. V. 76. № 2–3. P. 247–266.
251. Cauwet G. DOM in the Coastal Zone // *Biogeochemistry of marine dissolved organic matter.* / Ed. Hansell D.A. and Carlson C.A. AP 2002. P. 579-609.
252. CCME (Canadian Council of the Ministers of the Environment). Canadian Environmental Quality Guidelines Winnipeg, 2001. Available at: <http://stts.ccme.ca/en/index.html>. (accessed 24.08.2015).
253. Choi K.Y., Kim S.H., Hong G.H., Chon H.T. Distributions of heavy metals in the sediments of South Korean harbors. // *Environ. Geochem. Health.* 2012. No. 34. P. 71–82.
254. Coffey M., Dehairs F., Collette O., Luther G., Church T., Jickells T. The behaviour of dissolved barium in estuaries // *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 1997. V. 45. № 1. P. 113–121.
255. Crecelius E.A., Trefry J.H., Steinhauer M.S., Boehm P.D. Trace metals in sediments from the inner continental shelf of the western Beaufort sea // *Environ. Geol. And Water Sci.*, 1991. V. 18. № 1. P. 71–79.

256. Dahle S., Savinov V., Klungsoyr J., Boitsov S., Plotitsyna N., Zhilin A., Savinova T., Petrova V. Polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in the Barents Sea sediment: Small changes over the recent 10 years // *Marine Biology Research*. 2009. No. 5(1). P. 101-108.
257. Dahle S., Savinov V.M., Matishov G.G., Evenset A., Næs K. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bottom sediments of the Kara Sea shelf, Gulf of Ob and Yenisei Bay // *Sci. Total Environ.*, 2003. V. 306. P. 57-73.
258. Dumont H.J. Caspian Lake: history, biota, structure, and function // *Limnol. Oceanogr.*, 1998. V. 43. P. 44-52.
259. Dyer K.R. Sedimentation in estuaries // *The Estuarine Environment*. London. 1972. P.10-32.
260. EMEP Status Report 2/2009. June 2009. Heavy Metals: Transboundary Pollution of the Environment. - Meteorological synthesizing centre - East, Norwegian Institute for Air Research. 2009. 74 p.
261. Fernandes M.V., Sicre M.A. The importance of terrestrial organic carbon inputs on Kara Sea shelves as revealed by n-alkanes, OC and d13C values. // *Organic Geochemistry*. 2000. No. 31. P. 363-374.
262. Forrest M., Holly E.R. Dispersion in rivers and coastal waters. Physical principles and dispersion equations // *Developments in Hydraul. Engin.*, 1985. V.3. 34 p.
263. Forstner U., Calmano W., Hong J., Kestner M. Sediment Quality Criteria – Role of Redox – Sensitive Components // 5-th Inter. Symp. on Rive Sedimentation. Karlsruhe. 1992. P. 20.
264. Fug J.A. Physical processes in the spread of oil on a water surface // *Proc. Oil Spill Conference*. – American Petroleum Inst., Washington DC. 1971. P. 463-467.
265. Hout D.P. Oil spending on the sea. // *Annual Review of Fluid Mechanics*. 1972. Vol 4. Pp. 341-368.
266. Hu N.J., Huang P., Liu J.H., Shi X.F., Ma D.Y., Liu Y. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of the Bohai Sea, China. // *Environ Sci. Pollut. Res. Int*. 2013. V. 20(2). P. 1031-1040.
267. Karageorgis A. P., Katsanevakis S., Kaberi H. Use of enrichment factors for the assessment of heavy metal contamination in the sediments of Koumoundourou Lake, Greece. // *Water, Air, and Soil Pollution*. 2009. V. 204. P. 243-258.
268. Korshenko A.A., Gul A.G. Pollution of the Caspian Sea. // *The Handbook of Environmental chemistry. Volume 5 Water Pollution. Part P The Caspian Sea Environment*. Berlin: Springer, 2005. Pp. 109-142.
269. Koulousaris M., Aloupi M., Angelidis M.O. Total Metal Concentrations in Atmospheric Precipitation from the Northern Aegean Sea. // *Water Air Soil Pollut*. 2009. V. 201. P. 389-403.
270. Krumgalz B.S., Fainshtein G., Cohen A. Grain size effect on anthropogenic trace metal and organic matter distribution in marine sediments // *Sci. Total Environ*. 1992. V. 116. № 1-2. P. 15-30.
271. Lein A.Yu., Savvichev A.S., Kravchishina M.D., Kozina N.V. at al. Microbiological and biogeochemical properties of the Caspian Sea sediments and water column // *Microbiology*. 2014. V.83. P. 648-660.
272. Lerario V.L., Giandomenico S., Lopez L., Cardellicchio N. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from the Mar Piccolo of Taranto, Ionian Sea, southern Italy. // *Ann. Chim*. 2003. V. 93(4). P. 397-406.
273. Li P., Cao J., Diao X., Wang B., Han Q., Zheng P., Li Yu. Spatial distribution sources and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface seawater from Yangpu Bay China // *Marine Pollution Bulletin*. 2015. № 93. P. 53-60.
274. Lin Y. C., Chang-Chien G. P., Chiang P. C., Chen W. H., Lin Y. C. Multivariate analysis of heavy metal contaminations in seawater and sediments from a heavily industrialized harbor in Southern Taiwan. // *Mar. Pol. Bul*. 2013. V. 76. P. 266-275.

275. Looi, L.J. et al. Baseline metals pollution profile of tropical estuaries and coastal waters of the Straits of Malacca. // *Mar. Pol. Bul.* 2013. V. 74(1). P. 471-476.
276. Loska K.I., Cebula J.I., Pelczari J., Wiechula D., Kwapulinski J. Use of enrichment, and contamination factors together with geoaccumulation indices to evaluate the content of Cd, Cu, and Ni in the Rybnik water reservoir in Poland // *Water, Air and Soil Pollution.* 1997. V. 93. P. 347-365.
277. Lyulko I., Ambalova T., Vasiljeva T. To Integrated Water Quality Assessment in Latvia. // *MTM (Monitoring Tailor-Made) III, Proceedings of International Workshop on Information for Sustainable Water Management.* Netherlands, 2001. P. 449-452.
278. Martincic D., Kwokal Z., Stoeppler M., Branica M. Trace metals in sediments from the Adriatic Sea // *Sci. Total Environ.* 1989. V. 84. P. 135-147.
279. Martínez-Carreras N., Krein A., Gallart F., Iffly J.-F., Hissler C., Pfister L., Hoffmann L., Owens P.N. The Influence of Sediment Sources and Hydrologic Events on the Nutrient and Metal Content of Fine-Grained Sediments (Atert River Basin, Luxembourg) // *Water Air Soil Pollut.* 2012. V. 223. P. 5685-5705.
280. Meybeck M. Global occurrence of major elements in rivers // *Treatise of Geochemistry.* V. 5. Surface and Ground Water, Weathering and Soils. Amsterdam et al.: Elsevier, 2004. P. 207-223.
281. Mohiuddin K. M., Zakir H. M., Otomo K., Sharmin S., Shikazono N. Geochemical distribution of trace metal pollutants in water and sediments of downstream of an urban river. // *International Journal of Environmental Science & Technology.* 2009. V. 7. P. 17-28.
282. Mora de S. et al. An assessment of metal contamination in coastal sediments of the Caspian Sea // *Mar. Pol. Bul.* 2004. No. 48. P. 61-77.
283. Müller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. // *Geological Journal.* 1969. V. 2. P. 108-118.
284. Nowrouzi M., Pourkhabbaz A. Application of geoaccumulation index and enrichment factor for assessing metal contamination in the sediments of Hara Biosphere reserve, Iran. // *Chemical Speciation & Bioavailability.* 2014. V. 26(2). P. 99-105.
285. Ololade I.A., Lajide L., Amoo I.A. Spatial trends of petroleum hydrocarbons in water and sediments // *Central European J. of Chemistry.* 2009. No. 7(1), P. 83-89.
286. Page D. S., Boehm P.D., Douglas G. S., Bence A.E., Mankiewicz P.J. Pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment record past human activity: a case study in Prince William Sound // *Mar. Pol. Bul.* 1999. V. 38(4). P. 247-260.
287. Piazzolla D., Scanu S., Frattarelli F.M. et al. Trace-Metal Enrichment and Pollution in Coastal Sediments in the Northern Tyrrhenian Sea, Italy. // *Archives of Environmental Contamination and Toxicology.* 2015. V. 69(4). P. 470-481.
288. Plant J.A., Raiswell R. Principles of environmental geochemistry // *Applied Environmental Geochemistry.* London: Academic Press, 1983. P. 1-39.
289. Redfield A.C., Ketchum B.H., Richards F.A. The influence of organisms on the composition of sea water. // *The Sea. Ideas and observations on progress in the study of the seas.* / Hill M.N., editor. N.Y.: Academic Press, 1963. P. 26-77.
290. Reid C., Orgel L.E. Synthesis of sugars in potentially prebiotic conditions // *Nature.* 1969. Vol. 216. P. 455-467.
291. Reza R., Singh G. Heavy metal contamination and its indexing approach for river. // *Int. Environ. Sci. Tech.* 2010. V. 7(4). P. 785-792.
292. Rodriguez-Barroso M.R. et al. An assessment of heavy metal contamination in surface sediment using statistical analysis. // *Environ. Monit. Assess.* 2010. No. 163. P. 489-501.
293. Saeki Kazutoshi, Okazaki Masanori, Kubota Masatsugy. Heavy metal accumulation in a semi-enclosed hypereutrophic system: lake Teganuma, Japan. Pt. 2. Heavy metal accumulations in sediment // *Water, Air and Soil Pollut.* 1993. V. 69(1-2). P. 79-91.

294. Shreadah M., Moneim M., Said T., Fathallah E., Mahmoud M. PAHs in Seawater of the Semi-Closed Areas along the Alexandria Coast of Egyptian Mediterranean Sea // *J. of Environmental Protection*. 2013. No. 4(11). P. 1307-1317.
295. Shriadah A., Okbah M. A., El-Deek M. S. Trace Metals in the Water Columns of the Red Sea and the Gulf of Aqaba, Egypt Water. // *Air, and Soil Pollution*. 2004. V. 153(1). P. 115-124.
296. Steinnes E., Lukina N., Nikonov V., Aamlid D., Royset O. Gradient study of 34 elements in the vicinity of a copper-nickel smelter in the Kola Peninsula // *Environ. Monit. Assess.* 2000. V. 60. P. 71–88.
297. Stortini A.M., Martellini T., Del Bubba L., Lepri L., Capodaglio G., Cincinelli A. n-Alkanes PAHs and surfactants in the sea surface microlayer and sea water samples of the Gerlache Inlet sea (Antarctica) // *Microchemical J.* 2009. No. 92(1), P. 37-43.
298. Tabari S. Saravi S.S., A Bandani G. et al. Heavy metals (Zn, Pb, Cd and Cr) in fish, water and sediments sampled from Southern Caspian Sea, Iran. // *Toxicol Ind Health*. 2010. Vol. 26. № 10. Pp. 649-656.
299. Tehrani G.M., Hashim R., Sulaimani A.H., Sany B.T., Salleh A., Jazani R.Kh., Savari A., Barandousi R. Distribution of total petroleum hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons in Musa Bay sediments (Northwest of the Persian Gulf) // *Environmental Protection Engineering*. 2013. No.39(1). P.116-128.
300. Tolosa I., de Mora S., Sheikholeslami M. R., Villeneuve J. P., Bartocci J., Cattini C. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. *Mar. Pol. Bul.* 2004. No. 48. P. 44-60.
301. Tomlinson D. L., Wilson J. G., Harris C. R., Jeffrey D. W. Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index // *Helgoländer Meeresuntersuchungen*, 1980. V. 33. P. 566–575.
302. Trefry J.H., Trocine R.P., Cooper L.W., Dunton K.H. Trace metals and organic carbon in sediments of the northeastern Chukchi Sea. // *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*. 2014. V. 102. P. 18-31.
303. UNESCO IOC/SCOR. UNESCO Manuals and Guides. Paris. 1994. 29 p.
304. US EPA. Exemption of Oil and Gas Exploration and Production Wastes from Federal Hazardous Waste Regulations // US Environmental Protection Agency, 2002.
305. Volkman J.K., Holdsworth D.G., Neill G.P., Bavor Jr. H.J. Identification of natural anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic environments // *Science of the Total Environment*. 1992. No.112. P. 203–219.
306. Wang Z., Fingas M. F. Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques // *Mar. Pol. Bul.* 2003. V. 47. № 3. P. 423–452.
307. Wang, J. et al. Study on the Pollution Characteristics of Heavy Metals in Seawater of Jinzhou Bay. // *Procedia Environ. Sci.* 2012. No. 13(2011). P. 1507-1516.
308. Wassmann P., Carroll J., Bellerby R.G.J. Carbon flux and ecosystem feedback in the northern Barents Sea in an era of climate change: An introduction // *Deep-Sea Res. II*. 2008. V.55. P. 2143-2153.
309. Whitney P.R. Relationship of manganese-iron oxides and associated heavy metals to grain size in stream sediments // *J. Geochem. Explor.*, 1975. V. 4. № 2. P. 251–263.
310. Winkels H.J., Kroonenberg S.B., Lychagin M.Y., Marin R., Rusakov G.V., Kasimov N.S. Geochronology of priority pollutants in sedimentation zones of the Volga and Danube delta in comparison with the Rhone delta // *Applied Geochem.*, 1998. V. 13. P. 581–591.
311. Wu Y., Zhang I.G., Tie-zhu M., Bin L. Occurrence of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the core sediments of Yellow Sea // *Mar. Chem.*, 2001. V. 76. № 1–2. P. 1–15.
312. Ya M.L., Wang X.H., Wu Y.L., Ye C.X., Li Y.Y. Enrichment and partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sea surface microlayer and subsurface water along the coast of Xiamen Island China // *Mar. Pol. Bul.* 2015. No. 78(12). P. 110-117.

313. Yang Z., Wang L., Niu J., Wang J., Shen Z. Pollution assessment and source identifications of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Yellow River Delta, a newly born wetland in China. // *Environ. Monit. Assess.* 2009. V. 158, P. 561-571.
314. Yunker M.B., Macdonald R.W., Goyette D., Paton D.W., Fowler B.R., Sullivan D., Boyd J. Natural and anthropogenic inputs of hydrocarbons to the Strait of Georgia // *Sci. Total Environ.*, 1999. V. 225. P. 181–209.
315. Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R., Mitchell R.H., Goyette D., Sylvestre S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition // *Organic Geochem.* 2002. No. 33. P. 489–515.
316. Yunker M.B., Snowdon L.R., MacDonald R.W. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon composition and potential sources for sediment samples from the Beaufort and Barents Seas // *Environ. Sci. and Technol.*, 1996. V. 30. № 4. P. 1310-1320.



# **ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА В ВОДАХ ВОЛЖСКО-КАСПИЙСКОГО БАССЕЙНА**

**Ответственные редакторы:**

**Доктор технических наук, профессор *В.Ф. Бреховских***

**Кандидат географических наук *Е.В. Островская***

Издатель: Сорокин Роман Васильевич  
414040, Астрахань, пл. К. Маркса, 33, 5 этаж

Подписано в печать 27.12.2016 г. Формат JIS B5  
Гарнитура Times New Roman. Усл. печ. л. 38,25  
Тираж 300 экз.

Отпечатано в Астраханской цифровой типографии  
(ИП Сорокин Роман Васильевич)  
414040, Астрахань, пл. К. Маркса, 33, 5 этаж  
Тел./факс (8512) 54-00-11, e-mail: [RomanSorokin@list.ru](mailto:RomanSorokin@list.ru)