

КОНЦЕНТРАЦИИ И СОСТАВ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИУСТЬЕВОЙ ЗОНЕ р. УРАЛ ВО ВРЕМЯ ПОЛОВОДЬЯ¹

© 2019 г. И. А. Немировская^{1,*}, Б. В. Коновалов¹

¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН,

Россия 117997 Москва

*e-mail: nemir@ocean.ru

Поступила в редакцию 17.01. 2018 г.

Принята к публикации 25.12.2018 г.

В приустьевой зоне р. Урал во время половодья установлены высокие концентрации углеводородов во взвеси поверхностных вод – в среднем 198 (2016 г.) и 270 мкг/л (2017 г.). В составе углеводородов доминировали выветренные нефтяные алканы. В песчанистых осадках содержание углеводородов было низким – в среднем 7.8–14.6 мкг/г. В их составе преобладали терригенные высокомолекулярные наиболее устойчивые алканы. Межгодовая изменчивость в содержании органических соединений связана со стоком реки и с поступлением нефтяных загрязняющих веществ с паводковыми водами. Сток р. Урал во время половодья должен оказывать значительное влияние на экологическое состояние Северного Каспия.

Ключевые слова: река Урал, углеводороды, загрязнение, половодье, взвесь, донные осадки

DOI: 10.31857/S0321-0596463303-307

В апреле 2016 и 2017 гг. во время половодья были проведены экспедиции в устье р. Урал на НИС “Амангалиев Дуйсекеш”. Цель этих исследований – установление происхождения и трансформации углеводородов (УВ) на геохимическом барьере р. Урал – Каспийское море в системе взвесь поверхностных вод – донные осадки (ДО). Изучение УВ проводили в сопоставлении с распределением взвеси и органических соединений (ОС) во взвеси ($C_{\text{орг}}$), липидов и хлорофилла *a* (хл *a*). В многочисленных публикациях, в том числе по результатам комплексных исследований системы Каспийского моря, содержится информация о распределении ОС и взвешенных веществ, их вертикальных и горизонтальных потоках практически для всех районов Северного, Среднего и Южного Каспия [1, 3, 6, 9, 11, 13]. Исследования в устьевых областях проведены в основном для рек, впадающих в западную часть Северного Каспия во время межени, – Волги, Терека, Сулака др. [6, 9, 11]. Восточная часть Северного Каспия практически не изучена. Принято считать, что влияние твердого стока р. Урал на содержание

взвешенных веществ Северного Каспия весьма ограничено [1].

Исследование проводили в главном рукаве р. Урал. Взвесь для определения ОС – алифатических углеводородов (УВ), липидов (суммарная экстрагированная фракция), $C_{\text{орг}}$ и хл *a* выделяли из проб поверхностной воды на стекловолоконистые фильтры GF/F (0.7 мкм). Поверхностный слой ДО отбирали дночерпателем “Океан”. Для выделения липидов и УВ использовали ультразвуковую экстракцию метилхлоридом, их концентрации определяли ИК-методом, который используется в качестве арбитражного при контроле нефтяного загрязнения [4, 8]. Анализ алканов определяли методом газо-жидкостной хроматографии, $C_{\text{орг}}$ во взвеси и в ДО – методом сухого сжигания, а концентрации хл *a* – спектрофотометрическим методом по [2]. Подробности методических процедур описаны в [4, 5, 8].

В поверхностных водах концентрации УВ как в 2016, так и в 2017 г. были высокими (табл. 1). В период исследования акватория характеризовалась очень низкой относительной прозрачностью воды, так как видимость диска Секки в среднем была равна 0.25 м [5]. Сток реки во время половодья, сильное ветровое воздействие (4–9 м/с), постоянное придонное течение (15–17 см/с), взмучивание ДО, интенсивное

¹ Исследования проводились в рамках государственного задания (тема 0149-2019-0007), при поддержке РФФИ (проект 17-05-00356), отбор проб в экспедициях – за счет средств РНФ (проект 14-50-00095).

Таблица 1. Средние концентрации некоторых параметров в поверхностных водах полигона в разные годы

Год	Количество проб	Взвесь, мг/л		УВ, мкг/л		УВ, мкг/мг взвеси	
		интервал средняя	σ	интервал средняя	σ	интервал средняя	σ
2016	11	33.5–77.6 57.11	15.2	249.2–313.3 279.8	20.0	1.59–8.82 4.96	1.92
2017	19	4.9–74.1 32.22	21.5	92.6–311.5 197.52	63.8	1.48–24.9 6.13	7.32

вертикальное перемешивание воды способствовали высоким концентрациям взвеси, а вместе с ней и УВ. В 2016 г. значения σ (стандартное отклонение) для концентраций взвеси и хл *a* составили соответственно 27 и 24% от средней величины, еще меньше значение σ для УВ – 6.7%, т.е. латеральная изменчивость концентраций была незначительной (рис. 1). Наблюдалась лишь слабая корреляция между УВ и липидами ($r = 0.43$) и между липидами и взвесью ($r = 0.53$). Это может быть обусловлено разными источниками взвеси и ОС во взвеси.

По сравнению с 2016 г., в 2017 г. содержание УВ (в среднем 197 мкг/л) уменьшилось в 1.7 раза на фоне уменьшения в 1.4 раза концентраций самой взвеси (табл. 1). Конфигурация хроматограмм алканов и распределение молекулярных маркеров указывали на различный состав УВ. Считается, что в нефтях алканы имеют плавное распределение гомологов [8] и отношение нечетных соединений к четным в высокомолекулярной области (СРІ) ~ 1 . В природных алканах повышены концентрации пристана (*i*-C₁₉ – Pr), который образуется из фитола, содержащегося в хлорофилле водорослей; в меньшей степени в этих условиях происходит образование фитана (*i*-C₂₀ – Pf); в нефтяных УВ содержание фитана, наоборот, выше, чем пристана. Для автохтонных

алканов характерны максимумы в низкомолекулярной (особенно при *n*-C₁₇), а для аллохтонных – в высокомолекулярной области, при этом СРІ > 1.

Среди УВ поверхностных вод устья р. Урал преобладали выветренные нефтепродукты (рис. 2а). Это подтверждает плавное распределение гомологов и преобладание Pf над Pr, отношение Pr/Pf = 0.15 – 0.23. В высокомолекулярной области значения СРІ менялись от 0.97 до 1.37. Доминировали высокомолекулярные гомологи, и величины отношения $\Sigma(C_{15}-C_{23})/\Sigma(C_{24}-C_{25})$ колебались в интервале 0.17–0.48.

В ДО, представленных в основном средне- и сильно заиленными песками с примесью мелкобитой ракушки, концентрации УВ были довольно низкими (табл. 2; рис. 3). Если содержание C_{орг} определялось в основном гранулометрическим типом ДО, так как между ее величиной и влажностью существовала зависимость: $r(C_{\text{орг}}-\text{вл.}) = 0.81$ (2016 г.); 0.61 (2017 г.), – то между C_{орг} и УВ эти связи слабее: $r(C_{\text{орг}}-\text{УВ}) = 0.32$ (2016 г.); 0.26 (2017 г.). Состав алканов ДО, в отличие от поверхностных вод, не соответствовал нефтяному (рис. 2б). В низкомолекулярной области наблюдались небольшие максимумы при *n*-C₁₇, а в высокомолекулярной – преоблада-

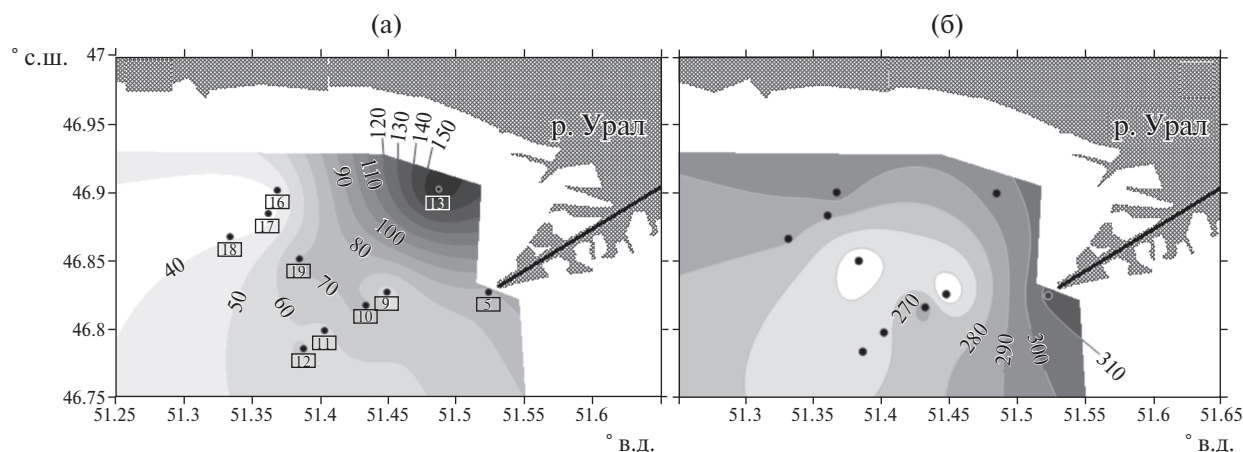


Рис. 1. Распределение: взвеси (мг/л (а) и УВ (мкг/л (б) в поверхностных водах в устьевой области р. Урал в апреле 2016 г. В квадратах – расположение станций отбора проб.

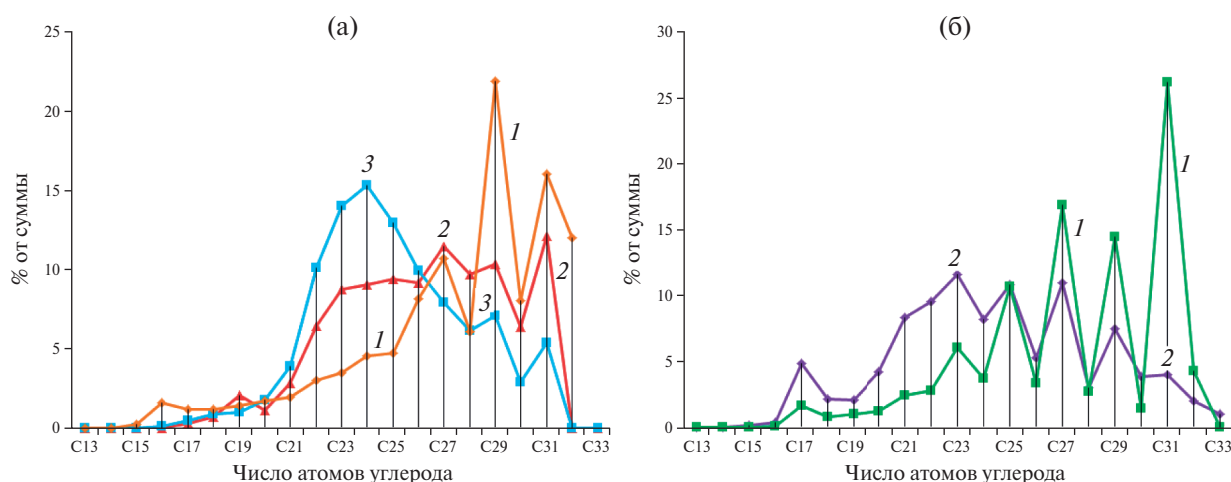


Рис. 2. Состав алканов во взвеси поверхностных вод (а): 1 – ст. 1, 2 – ст. 4, 3 – ст. 11; в ДО (б): 1 – ст. 3, 2 – ст. 10 в апреле 2017 г. Расположение станций приведено на рис. 3.

Таблица 2. Содержание органических соединений в поверхностном слое ДО в разные годы

Год	Количество проб	$C_{орг}, \%$		УВ, мкг/г		Влажность, %	
		интервал средняя	σ	интервал средняя	σ	интервал средняя	σ
2016	10	0.175–0.455 0.279	0.089	3.3–13.6 7.8	3.9	24.7–36.4 30.8	4.0
2017	13	0.034–0.297 0.181	0.074	9.5–23.7 14.6	3.7	16.7–37.3 30.4	6.3

ли нечетные гомологи и величина СРІ достигала значения 4.4.

Во время половодья изменяется сток рек, так как с водосбора за короткое время (10–15 сут) сбрасывается в среднем 30% общего годового

водного стока [7]. Режим р. Урал характеризуется неравномерностью стока. В течение 10 мес. в году Урал – сравнительно маленькая река. Весной Урал превращается в мощный и бушующий поток, разливающий свои воды, и ширина реки

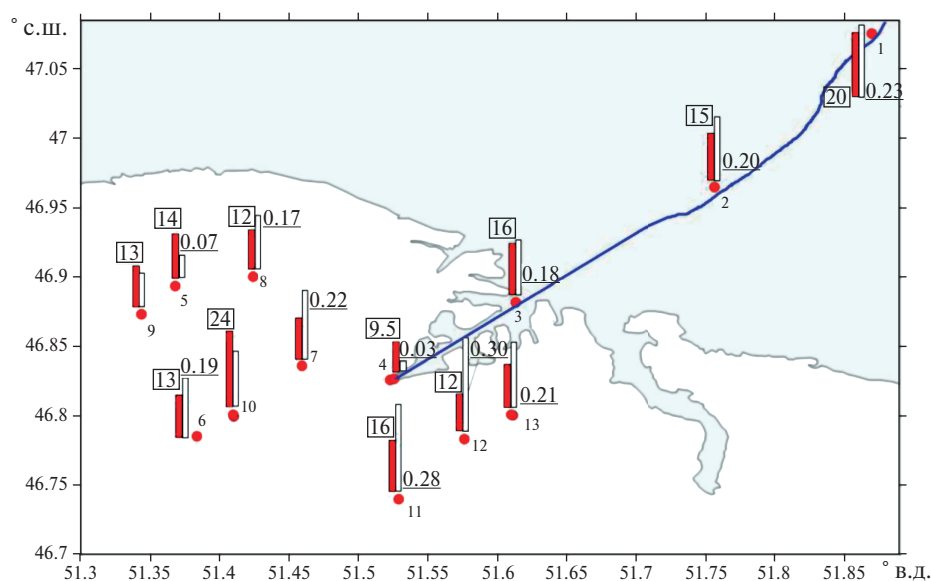


Рис. 3. Распределение в поверхностном слое ДО в апреле 2017 г.: УВ, мкг/г (в квадратах и темные столбцы); $C_{орг}, \%$ (подчеркнуто и белые столбцы), 1–13 – номера станций.

может достигать 36 км. За короткое время весеннего половодья р. Урал сбрасывает в море до 96% общего годового стока [15]. Согласно полученным данным, в поверхностных водах в приустьевом районе р. Урал концентрации взвеси были очень высокими — в среднем 32–57 мг/л (табл. 1) и даже выше, чем во время половодья в рукавах устья р. Волги, — в среднем 13.6 мг/л [6]. Снижение средней величины взвеси в 2017 г. произошло из-за увеличения площади исследуемой акватории в юго-восточном направлении с включением в нее чуть более глубоких вод с низкими концентрациями. Последнее сопровождалось увеличением дисперсности изучаемых соединений (табл. 1).

На исследованном полигоне соленость поверхностных вод менялась от 0.6 до 4 psu, равномерно увеличиваясь в сторону моря. Из-за высоких скоростей течения и сильного турбулентного перемешивания водной толщи четкий барьер между речными и морскими водами отсутствовал. Поэтому не происходило резкого уменьшения концентраций УВ с удалением от устья. Для сравнения, в устье р. Сулак во время межени на геохимическом барьере река–море содержание УВ уменьшалось в 25 раз (с 661 до 25 мг/л) на фоне уменьшения концентраций взвеси в 6 раз (15.63–2.61 мг/л) [11].

При таянии снега и льда во время половодья в воды рек попадают загрязняющие вещества, накопленные за зиму, и их содержание в речных водах обычно выше, чем во время межени [7, 8]. Концентрации УВ значительно превышали ПДК для нефтяных УВ — 50 мг/л, так же как концентрации взвеси, ПДК которой — 10 мг/л. Однако необходимо учитывать, что величина ПДК установлена для растворенных форм УВ [10]. УВ из-за гидрофобных свойств обычно концентрируются во взвесьях. При одинаковых, в основном биогенных, источниках наблюдается корреляция концентраций УВ и взвеси [8]. В устье р. Урал в распределении этих веществ зависимость отсутствовала как в 2016 г. ($r_{\text{УВ-взвесь}} = -0.37$), так и в 2017 г. ($r_{\text{УВ-взвесь}} = -0.22$). В самой взвеси количество УВ в 2017 г. возросло в среднем в 1.2 раза (до 24.9 мг/мг взвеси), а дисперсность данных — почти в 4 раза, так как увеличился диапазон концентраций УВ во взвеси, и $\sigma = 63.8$ мг/л (табл. 1), составила 32% средней величины.

Распределение взвешенного органического углерода (ВОВ) и хл *a* совпадало: $r = 0.74$, между взвесью и ВОВ значения r еще выше — 0.97 (2016 г.). По концентрациям хл *a* воды в апреле

характеризовались как эвтрофные и гипертрофные [5]. Причем в 2017 г. максимальные концентрации хл *a* возросли с 23.1 до 151.2 мкг/л, а средние — с 12.5 (2016 г.) до 36.4 мкг/л (2017 г.). Несмотря на сильную мутность воды, которая препятствует проникновению достаточного количества солнечной энергии, фитопланктон здесь интенсивно развивался. Однако в составе алканов не наблюдалось увеличения гомолога $n\text{-C}_{17}$, характерного для алканов фитопланктона. На их распределение в большей степени влияли микробиальные процессы, так как происходил некоторый рост гомологов $n\text{-C}_{16}$ и $n\text{-C}_{19}$ (рис. 2а), что, скорее всего, обусловлено разложением нефтяных УВ.

Поверхностный слой ДО представлял собой оседающие флоккулы, пребывающие в турбулентном дрейфе. В ОВ исследуемых ДО в окислительных и слабовосстановительных условиях происходило накопление терригенного вещества, что отразилось на составе алканов. В 2017 г. их среднее содержание превысило фоновую величину для грубодисперсных осадков — 10 мкг/г [12, 13], что, скорее всего, обусловлено загрязнением ДО нефтепродуктами. Это предположение подтверждает повышенная концентрация УВ в составе $C_{\text{орг}}^{\text{ДО}}$, которая увеличилась с 0.2% (2016 г.) до 0.99% (2017 г.), достигая на отдельных станциях 1.2–2.2%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гершанович Д.Е., Грундюльс З.С. Взвешенные вещества в водах Северного Каспия // Тр. ВНИРО. 1969. Т. 65. С. 57–84.
2. ГОСТ 17.1.4.02-90. Вода. Методика спектрофотометрического определения хлорофилла *a*. М.: Госкомприроды, 1990. 16 с.
3. Загрязняющие вещества в водах Волжско-Каспийского бассейна. Астрахань: "Сорокин Р.В.", 2017. 406 с.
4. Качество морских вод по гидрохимическим показателям. Ежегодник 2014 / Под ред. Коршенко А.Н. М.: Наука, 2015. 156 с.
5. Коновалов Б.В. Содержание и состав морской взвеси в приустьевой зоне р. Урал в апреле 2016 г. // Науч. альманах. 2016. № 10–2 (24). С. 268–274.
6. Кравчишина М.Д., Новигатский А.Н., Политова Н.В. и др. Исследование биогенной и абиогенной частей взвеси реки Волги в период весеннего половодья (май 2008 г.) // Вод. ресурсы. 2013. Т. 40. № 2. С. 151–164.
7. Лисицын А.П. Современные представления об осадкообразовании в океанах и морях // Мировой океан. Т. 2. М.: Науч. мир, 2014. С. 331–571.

8. *Немировская И.А.* Нефть в океане (загрязнение и природные токи). М.: Науч. мир, 2013. 432 с.
9. *Немировская И.А., Островская Е.В.* Изменчивость взвеси и органические соединения в седиментационных процессах водосбора Волги и в Северном Каспии // Материалы XXII Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. М.: ИОРАН, 2017. Т. 5. С. 333–338.
10. Перечень рыбохозяйственных нормативов предельно допустимых концентрации и ориентировочно безопасных уровней воздействия вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. М.: Росрыболовство, ВНИРО, 1999. 304 с.
11. Система Каспийского моря. М.: Науч. мир, 2016. 480 с.
12. Monitoring of hazardous substances in the White Sea and Pechora Sea: harmonisation with OSPAR's Coordinated Environmental Monitoring Programme (CEMP). Tromsø: Akvaplan-niva, 2011. 71p.
13. *Tolosa I., Mora S., Sheikholeslami M.R. et al.* Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments // *Mar. Pol. Bul.* 2004. V. 48. P. 44–60.
14. *Yunker M.B., Macdonald R.W., Ross N.P.S., Dangerfel J.S.* Alkane and PAH provenance and potential bioavailability in coastal marine sediments subject to a gradient of anthropogenic sources in British Columbia, Canada // *Organic Geoch.* 2015. № 89–90. P. 80–116.
15. <https://semey.city/novosti-semeya/24788>.

CONCENTRATION AND COMPOSITION OF HYDROCARBONS IN THE RIVER URAL MOUTH ZONE IN THE PERIOD OF HIGH WATER

© 2019 I. A. Nemirovskaya^{1,*}, B. V. Konovalov¹

¹*Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences,
Russia 117997 Moscow*

**e-mail: nemir@ocean.ru*

Received: 17.01.2018

Accepted: 25.12.2018

High concentrations of hydrocarbons were detected in the surface water suspended solids of the near-mouth zone of the river Ural during periods of high water level. On average, 198 and 270 µg/l suspended solids were detected in 2016 and 2017, respectively. Weathered oil alkanes were prevalent in the composition of hydrocarbons. The hydrocarbon content was low in sands with an average of 7.8–14.6 µg/g. Terrigenous high-molecular mostly stable alkanes predominated in their composition. The interannual variability of the content of organic compounds is connected with the river runoff and the supply of oil contaminants is connected with the flood water. The Ural River's runoff during high-water periods is expected to significantly affect the ecological conditions of the North Caspian Sea.

Keywords: the Ural River; hydrocarbons, contamination, high water, suspended solids, bottom sediments.

DOI: 10.31857/S0321-0596463303-307