

ИЗМЕНЧИВОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДЕ, ВЗВЕСИ И ОСАДКАХ ВОЛГИ ЛЕТОМ 2009 г.¹

© 2012 г. И. А. Немировская

*Институт океанологии РАН
117851 Москва, Нахимовский просп., 36
E-mail: nemir@ocean.ru*

Поступила в редакцию 29.09.2010 г.

Проведенные исследования вод, взвеси и осадков р. Волги (от г. Конаково до дельты) помогли установить, что при ее слиянии с притоками главную роль играют диффузия и разбавление. Изменение электропроводности, БПК₅, рН, взвеси, хлорофилла “а”, растворенного и взвешенного органического углерода, липидов, углеводов происходит в основном под влиянием природных процессов. Для летней межени характерно низкое содержание хлорофилла “а”, взвеси, БПК₅. Аккумуляция загрязнений происходит в донных осадках, так как увеличивается доля углеводов в составе С_{орг} и углеводороды имеют нефтяной и пирогенный состав.

Ключевые слова: водосбор, зона смешения, загрязнение, взвесь, осадки, минерализация, БПК₅, хлорофилл “а”, углеводороды.

Водосбор Волги – крупнейший в России природный, промышленный и социальный комплекс. Здесь на площади, составляющей 8% площади европейской части России, расположено 426 городов, проживает около 60 млн человек, в том числе около 45 млн горожан; производится 45% промышленной и около 50% сельскохозяйственной продукции. Это практически половина страны по населению, промышленности и сельскому хозяйству.

Волжский бассейн в значительно большей степени по сравнению с другими районами России испытывал негативное воздействие ускоренного экологически неподготовленного процесса индустриализации и урбанизации в предвоенные и военные годы, а также периода создания мощного военно-промышленного потенциала Советского Союза [16]. Строительство Волжского каскада гидростанций превратило главную водную артерию России в цепь гигантских водохранилищ с резко замедленной скоростью течения и интенсивным развитием в них процессов эвтрофикации [4].

Под высокой антропогенной нагрузкой территория бассейна Волги стала одной из наиболее экологически неблагополучных в России [18]. Только в Горьковское и Чебоксарское водохрани-

лища сброс загрязнений в 2000–2003 гг. составлял 100–400 тыс. т/год [9].

С 26 июня по 14 июля 2009 г. на борту НИС “Валаам 1” проведена экспедиция от г. Конаково до г. Астрахани и в рукавах дельты Волги (рис. 1), организованная Институтом океанологии (ИО) им. П.П. Ширшова РАН и Институтом водных проблем (ИВП) РАН. Цель экспедиции – многодисциплинарные исследования природной среды Волги в период летней межени. В задачи исследования входило: изучение основных геохимических, гидрохимических и гидрофизических процессов на водосборе Волги; исследование зон смешения Волги и ее притоков (выше слияния рек, в узле слияния и ниже слияния при полном смешении вод); изучение изменений основных показателей по глубине потока; оценка экологического состояния Волги. Экспедицией было пройдено 3100 км и выполнено 84 станции.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

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 стекловолоконные фильтры GF/F (0.7–1.2 мкм) для изучения органических соединений – С_{орг}, липидов, углеводов (УВ), хлорофилла (Хл “а”). Кроме того, содержание взвеси определяли по показателю ослабления света в поверхностных и глубинных

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 11-05-00456-а), Президиума РАН (программа 21), гранта президента РФ (НШ 3714.2010.5), проекта “Наночастицы во внутренних и внешних сферах Земли”.



Рис. 1. Карта-схема экспедиции.

водах с помощью прозрачномера ПУМ-А, разработанного в лаборатории оптики океана ИО РАН [2]. Пробы донных осадков (ДО) отбирали дночерпателем и стратометром.

Электропроводность и температуру определяли на приборе ЭКСПЕРТ-001-4 (Россия) с зондом, который позволяет получать непрерывную информацию в поверхностных пробах и по глубин-

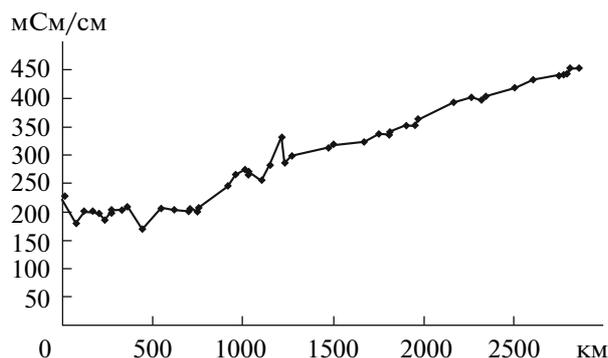


Рис. 2. Изменение электропроводности поверхностных вод на р. Волге от г. Конаково до г. Астрахань.

не (до 18 м). Координаты отбора проб определяли при помощи навигатора GPS (фирма “Garmin”) с точностью до 4 м. Гидрохимические определения включали рН (потенциометрическим методом), кислород (йодометрическим методом, титрованием), БПК₅ (биохимическое потребление кислорода после пяти дней инкубации) [5]. Значение БПК₅ устанавливается по разности содержания растворенного кислорода до и после инкубации.

Растворенный органический углерод (РОУ) определяли на анализаторе общего углерода TOC-Vch (фирма “Shimadzu”, Япония). С_{орг} во взвешках (ВОУ) и в ДО определяли методом сухого сжигания на анализаторе АН-7529 (Россия) [14]; липиды и УВ — методом ИК-спектрофотометрии [19] на приборе IRAffinity-1 (фирма “Shimadzu”, Япония), содержание и состав полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) — методом высокоэффективной жидкостной хроматографии [19] на приборе Милихром-02 (фирма “Эконова”, Россия), Хл “а” — флуоресцентным методом на приборе Trilogy (фирма “Turner”, США). Подробности методов описаны [2, 14, 19, 26, 31, 34].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно полученным данным, электропроводность поверхностных волжских вод по мере продвижения на юг до Астрахани постепенно увеличивалась (рис. 2). На участке от Конаково до Нижнего Новгорода электропроводность изменялась в пределах 190–210 мСм/см. После впадения р. Суры произошел резкий подъем значений (до 250 мСм/см), и далее вплоть до вершины дельты Волги сохранялась тенденция к повышению. Резким пиком электропроводности характеризуется устье Камы, где ее значения оказались на 50 мСм/см выше фоновых волжских. Электропроводность увеличилась к Тольятти до 300 мСм/см, к Саратову — до 350, к Камышину — до 400 и к Астрахани достигли максимального значения — 450 мСм/см. Таким образом, от Верх-

ней Волги к устью электропроводность увеличилась более чем в 2 раза. Эти данные совпадают с распределением концентраций хлоридов, которые изменялись от 6.3 мг/л в воде Верхней Волги до 31.6 мг/л в черте Астрахани [5], что обусловлено минерализацией грунтовых вод [18], а также поступлением аэрозолей из аридных районов России. По этой причине в дельте Волги, где эти условия практически не менялись, значения электропроводности колебались в интервале: 440–445 мСм/см.

Температура поверхностных волжских вод на всем пути экспедиции увеличилась более чем на 7°C. Естественно, что низкие температуры характерны для участка на Верхней Волге от г. Конаково до г. Тутаева (17–18°C). Далее до г. Тольятти температура повышалась до 19–21°C. Ниже плотины Саратовской ГЭС произошло резкое понижение температуры почти на 3°C, вероятно, из-за сброса вод из нижних холодных горизонтов, а также в связи с кратковременным похолоданием. В районе Саратова температура повысилась, а максимума (24.2°C) она достигла в районе Астрахани.

Для северных рек Унга и Немда, находящихся в непосредственной близости друг от друга, характерны более низкие величины электропроводности и температуры, чем для самой Волги. Обусловлено это как снеговым питанием этих притоков (табл. 1), так и меньшей антропогенной нагрузкой — меньшей распаханностью берегов и урбанизацией. Длина зон смешения для этих рек составляет 5–6 км. Для остальных притоков, находящихся ниже по течению Волги, наблюдалась обратная тенденция — вода в притоках оказалась более теплой и более минерализованной. Максимальной разницей по температуре и электропроводности отличался узел слияния рек Волги и Оки (табл. 1), что совпадает с изменением других гидрохимических показателей [5]. Электропроводность в Оке в 2.2 раза выше, чем в Волге, что обусловлено распаханностью водосбора Оки и большим количеством источников поступления минеральных веществ. Кроме того, на Волге выше по течению находится плотина Горьковского водохранилища, улавливающего сток минеральных веществ и сбрасывающего холодные воды с нижних горизонтов. Поэтому температура воды в Оке из-за более южного географического положения водосбора на 0.9°C выше, чем в Волге. Длина зоны смешения здесь достигла 10 км (табл. 1).

Температура воды в Каме в районе впадения незначительно — на 0.2°C ниже, а электропроводность на 68 мСм/см выше, чем в Волге. Воды Камы оказывают влияние на волжские воды на протяжении 18 км. В реках Большой Иргиз и Камышин воды также более минерализованные, чем в Волге, но в меньшей степени, чем в Оке и Каме.

Таблица 1. Основные характеристики водотоков в узлах слияния Волги с притоками

Узел слияния	Длина притока, км	Площадь водосбора, км ²	Средне-годовой расход, м ³ /с	Питание притока	Электропроводность, мс См/см		Температура, °С		Длина зоны смешения, км
					Волга	приток	Волга	приток	
Волга–Унжа	162	3780	60	Снеговое	198	171	19.9	19.9	5
Волга–Немда	426	27800	158	»	198	186	19.9	19.3	6
Волга–Ока	1500	245 000	1200	»	206	457	19.9	20.8	9.9
Волга–Кама	1805	507 000	3800	Снеговое, подземное, дождевое	264	332	20.8	20.6	18
Волга–Большой Иргиз	675	24 000	23	Снеговое	329	370	19.7	20.3	1
Волга–Курдюм	53	980	10	Дождевое, подземное	330	331	20.4	20.5	0.2
Волга–Камышинка	15	200	5	»	352	360	23.1	23.5	2.7

Их воды теплее волжских соответственно на 0.5 и 0.4°С. Зоны смешения значительно меньше – 1 и 2.7 км соответственно. В узле слияния рек Волги и Курдюма из-за малого поступления воды из притока происходило практически полное смешение и разбавление вод непосредственно в устье Курдюма.

Значения pH в поверхностных водах изменялись от 7.4 до 8.6. Пониженные величины были зафиксированы в Верхней Волге (7.4–7.6). Более высокие значения приурочены к Средней и Нижней Волге (7.9–8.1). Максимальная величина pH установлена в Горьковском водохранилище перед Тольятти. После сильных дождей в этом районе произошло уменьшение величины pH на 0.7 единиц. Влияние кислотных поступлений отмечено в устьях рек Оки и Камышинки, где произошло снижение значений pH на 0.4 и 0.5 единиц соответственно. При этом щелочность вод колебалась здесь в интервале 1.7–3.1 мг-экв/л, а в районе Тольятти – 1.9–2.0 мг-экв/л. Другими словами, буферная емкость вод оказалась достаточной, чтобы не вызывать их закисления, происходящего при pH < 6 [17].

По всему маршруту экспедиции установлено довольно низкое содержание органических соединений. В частности, распределение концентраций БПК₅ (показатель лабильного органического вещества) в поверхностных водах свидетельствовало о незначительном загрязнении (рис. 3). Средняя величина БПК₅ (3.3 мг/л) оказалась немногим выше ПДК для хозяйственно-питьевого водопользования (2 мг/л), но ниже ПДК для водоемов культурно-бытового водопользования

(4 мг/л) [22]. Наиболее высокие значения установлены в Куйбышевском водохранилище выше г. Казани (6.7 мг/л) и на Нижней Волге в районе с. Верхнее Лебяжье (6.8 мг/л), т.е. в районах, не связанных с городской деятельностью. Ранее (1995–2000 гг.) только в устьях рек Клязьмы и Камы величины БПК₅ достигали 5 мг/л, но в основном также не превышали 3 мг/л [18]. В поверхностных водах Камского водохранилища биологическое потребление кислорода колебалось в достаточно широких пределах – от 0.5 до 4.0 мг/л [8]. В летне-осенний период интервал концентраций был ниже: 1.4–1.9 мг/л. Поэтому считают, что биологическое потребление кислорода во все фазы водного режима и по всей акватории Камского водохранилища достаточно низкое [8].

Содержание РОУ в поверхностных водах изменялось в интервале 7–50 мг/л (табл. 2). Наиболее высокие концентрации установлены в водах Верхней Волги, где на участке Конаково – Нижний Новгород они в среднем составили 26.8 мг/л (n = 11). В водах Нижней Волги концентрации РОУ уменьшились в среднем в 2.8 раз – до 9.53 мг/л (n = 14). Это обусловлено, скорее всего, большей скоростью разложения органических соединений при повышенных температурах, а также меньшим их поступлением из менее населенной части Волжского бассейна.

Концентрации взвеси (табл. 2) в период летней межени были ниже ПДК (10 мг/л) и значительно ниже средних концентраций для рек Мира (460–500 мг/л) [12]. Однако эти данные близки к массовой концентрации взвеси в устье Северной Двины, которые даже во время половодья изме-

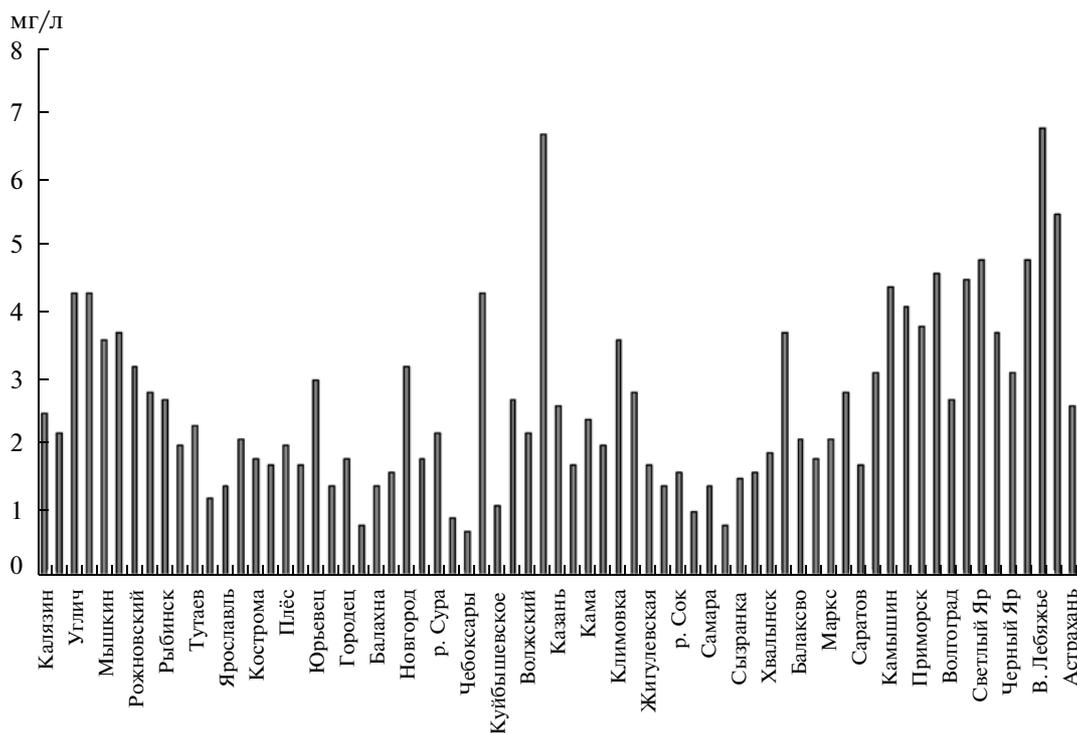


Рис. 3. Распределение БПК₅ в поверхностных водах.

нялись в интервале от 1.9 до 32.8 мг/л [10]. Содержание Хл “а” в поверхностных водах также было довольно низким и не превышало 35 мкг/л. Содержание Хл “а” служит универсальным показателем обилия, метаболической активности и пространственно-временной динамики планктонных альгоценозов [15]. Примечательно, что во время половодья в мае 2008 г. содержание взвеси в рукавах дельты Волги изменялось в интервале 1.5–30 мг/л, а Хл “а” – 6.5–22.8 мкг/л [11].

Прозрачность вод Волги по диску Секки в среднем составила 2.9 ± 1.1 м ($n = 27$), а по данным прозрачномера достигала 9 м⁻¹ (в среднем 3.5 ± 2.9 м⁻¹, $n = 41$) с максимумом в устье Оки 12.7 м⁻¹. Низкие значения показателя ослабления света связаны не с высоким содержанием взвеси, а с окраской вод с большим содержанием гуминовых кислот [13]. Пониженные концентрации взвеси (в среднем 2.7 мг/л) приурочены к району между Горьковским и Волгоградским водохранилищами. На этом участке маршрута началась зона “чистой воды” – значения показателя ослабления света колебались в интервале 0.5 – 1.2 м⁻¹. В большинстве случаев профили измерения показателя ослабления света были практически однородны до дна. Исключение наблюдалось в узлах смешения Волги с притоками, где фиксировали максимумы на глубинах 1.5–2 м. Особенно это характерно для устьевых областей таких рек, как Ока и

Камышинка, которые выносят в Волгу много органических соединений.

Ниже по течению после больших городов не наблюдалось увеличения содержания взвеси, в частности, перед и после Нижнего Новгорода концентрации взвеси соответственно составили 3.6 и 3.9 мг/л; в устье Оки наблюдался максимум – 12.7 мг/л. Содержание Хл “а” в этом районе изменялось от 12 до 33 мкг/л также с максимумом в устье Оки (табл. 2). Аналогичное распределение концентраций взвеси и Хл “а” наблюдали при слиянии других рек с Волгой. В устье Камышинки содержание взвеси составило 2.6, а выше и ниже слияния – 1.6 и 1.0 мг/л; для Хл “а” в устье – 12, а выше и ниже – 1.6 и 8 мкг/л. Несмотря на то, что фильтрационная взвесь включает как минеральные, так и биогенные частицы, а Хл “а” формируют биогенные соединения, между распределением концентраций взвеси и Хл “а” наблюдалась зависимость ($r = 0.75$). Связь между этими параметрами видна на снимках из космоса. В северной части Куйбышевского водохранилища содержание как взвеси, так и Хл “а” было значительно выше, чем в южной, что, возможно, обусловлено влиянием вод р. Камы. Необходимо отметить, что по маршруту движения судна концентрации взвеси и Хл “а” менялись в меньшей степени, чем на площади водохранилища. Обусловлено это изменением продукции фитопланктона в различных частях водохранилища. Формирование био-

Таблица 2. Содержание взвеси и органических соединений в поверхностных водах по маршруту судна

Местоположение	Взвесь	РОУ	Хл "а"	Липиды	АУВ	БОУ
	мг/л		мкг/л			
После г. Конаково	4.074		4.80	43.20	28.3	253
Перед г. Ярославлем	2.089	50.07	1.83	40.50	26.3	310
После г. Ярославля	1.778	12.75	3.10	23.80	15.5	202
Устье р. Немды	6.800	11.49	21.56	27.40	17.8	770
После устья р. Немды	6.933	12.02	16.50	12.80	8.3	464
г. Юрьевец	6.190	30.94	12.90	20.40	13.3	672
Перед г. Нижним Новгородом	3.600	49.11	12.05	15.70	10.2	340
Перед г. Казанью	1.867	9.824	2.18	29.90	19.4	148
После г. Казани	1.233	9.588	4.49	19.70	12.8	91
Перед устьем р. Камы	3.800	9.858	2.59	42.20	27.4	280
Устье р. Камы	4.200	7.005	8.46	42.20	27.4	149
После устья р. Камы	3.200	9.241	2.88	10.20	6.6	110
Перед г. Самарой	1.444	16.06	3.43	14.40	9.4	282
После г. Самары	1.556	15.75	4.81	9.60	6.2	858
Устье р. Большой Ирғиз	2.333		1.69	17.50	11.4	199
После устья р. Большой Ирғиз	2.311		2.31	18.70	12.2	191
Перед г. Саратовом	1.200	13.03	6.62	29.10	18.9	223
После г. Саратова	1.267	7.087	4.80	11.70	7.6	78
Перед р. Камышинкой	1.600		1.83	16.90	11.0	932
Устье р. Камышинки	2.578		3.10	32.30	21.0	727
Перед г. Волгоградом	1.567	6.200	21.56	17.80	11.6	266
После г. Волгограда	1233	7.740	16.50	14.10	9.2	236
Пос. Лебяжье	9.600		12.90	45.30	29.4	437
Нижняя Волга	7.400	7.318	12.05	12.80	8.3	678
пос. Нариманов	6.933		2.18	10.20	6.6	666
Перед г. Астраханью	9.667	5.998	4.49	60.30	39.2	56
После г. Астрахани	6.067		2.59	16.00	10.4	1022
рук. Бахтемир	5.933		8.46	12.30	8.0	326
пос. Икряное	6.667		2.88	45.80	29.8	480
пос. Нижнее Икряное	7.067		3.43	59.70	38.8	658
пос. Оранжеви	3.200	6.89	4.81	20.7	8.3	638

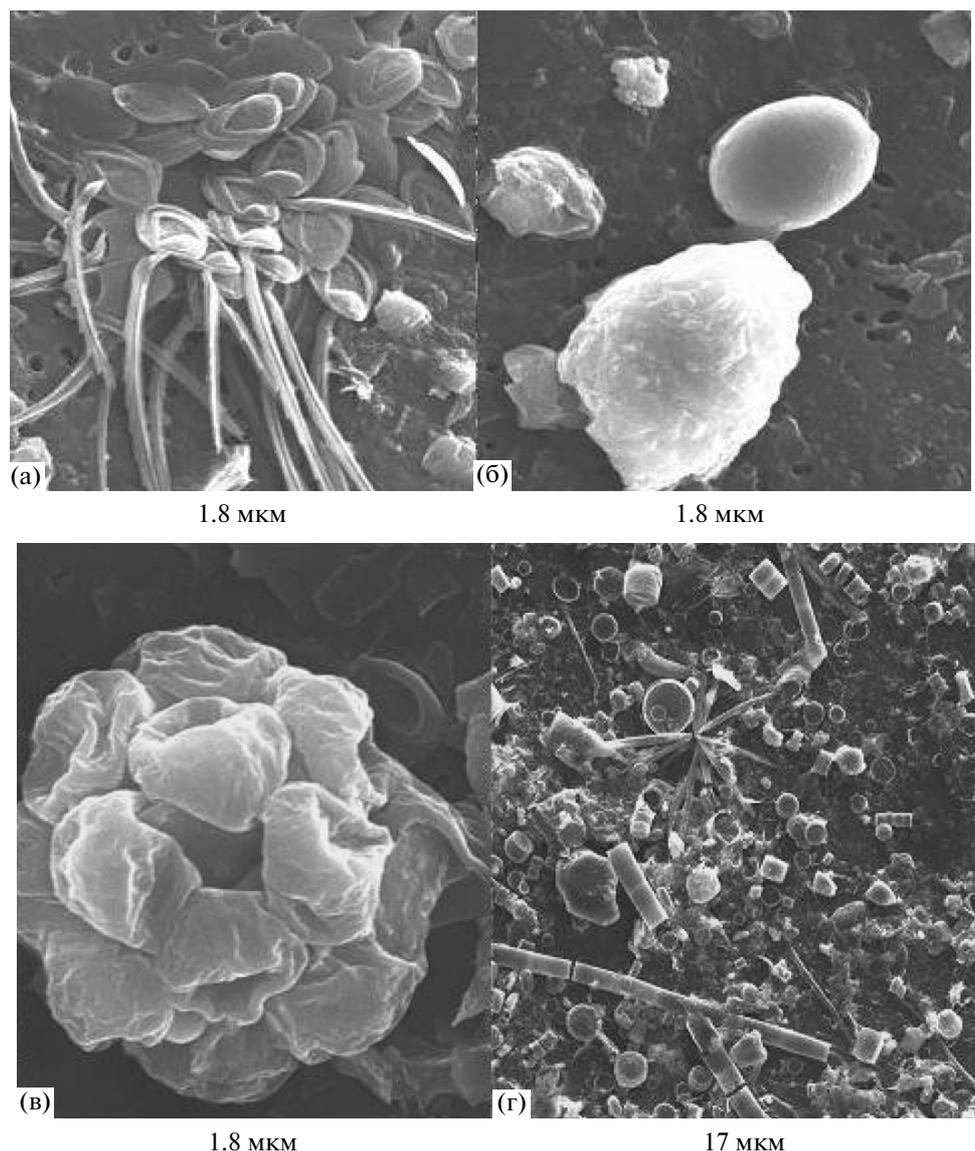


Рис. 4. Вещественный состав фильтрационной взвеси, собранной: до Ярославля – волокна с щупальцами хитотрасов (а), после Ярославля – сферы сгорания (б); до Нижнего Новгорода – споры, мелкие минеральные частицы (в), после Нижнего Новгорода – и диатомовые водоросли и минеральные частицы (г).

логической продуктивности водохранилищ происходит при взаимодействии разномасштабной временной и пространственной динамики фитопланктона, испытывающей совокупное влияние природных и антропогенных факторов. Географическая зональность в каскаде водохранилищ проявляется в снижении обилия фитопланктона, увеличении его метаболической активности, росте интегральной первичной продукции в водохранилищах Нижней Волги [15].

Исследование взвеси под электронным сканирующим микроскопом показало присутствие большого количества биогенных частиц, состоящих из пресноводных водорослей (диатомовых, отдельных клеток пениатных, центрических и их

колоний), а также спор и пыльцы (рис. 4). Клетки фитопланктона встречались, как правило, в незначительном количестве (рис 4а). Среди минеральных частиц обнаружены обломочные зерна гранной и угловато-окатанной формы; глобулярные скопления (агрегаты), состоящие из мелких чешуйчатых образований; глинистые минералы и очень тонкая минеральная взвесь, которая иногда плотным слоем покрывала всю поверхность фильтра. Частицы пепла обнаружены в пробах вблизи Ярославля и Тольятти после сильных дождей (рис. 4б). Высокое содержание крупных минеральных зерен и агрегатов глинистых частиц отмечалось в районах крупных городов: Нижнего Новгорода (рис. 4в, 4г) и Волгограда. Вероятно,

скорость потока здесь замедлялась и происходило агрегирование глинистых частиц за счет броуновского движения. Кроме того, возможно, это — микроагрегаты почв, которые попали из водосборного бассейна. Кроме минеральных частиц, здесь обнаружены диатомовые, их колонии и кокколиты. В речных пробах Оки и Камышинки также обнаружены агрегаты глинистых частиц и рыхлые органоминеральные агрегаты, состоящие из биогенного детрита и терригенных зерен.

Распределение ВОУ в общем случае зависело от концентраций взвеси (взв.) и Хл "а" в поверхностных водах: $r(\text{взв.}-\text{ВОУ}) = 0.51$, $r(\text{Хл"а"}-\text{ВОУ}) = 0.57$. Эти зависимости нарушались при поступлении в основное русло Волги притоков. В частности, смешение рек Камы и Волги вызвало увеличение концентрации взвеси на 0.4 мг/л, а ниже слияния — снижение на 0.6 мг/л. При этом концентрации ВОУ увеличились почти в 2 раза в устье, а после зоны смешения снизились в 2.5 раз (табл. 2). В устье Камышинки концентрация взвеси увеличилась в 1.6, а ВОУ в 7.8 раз. Видимо, притоки выносят в Волгу много органических соединений. В районе г. Самары концентрации взвеси практически не менялись, а содержание ВОУ изменилось в 3 раза. Такое распределение концентраций взвеси и ВОУ обусловлено генезисом взвеси и соотношением минеральных и органических соединений.

Концентрации алифатических углеводородов (АУВ), которые во многих работах [6, 18, 22] отождествляют с нефтяными углеводородами (НУ), в поверхностных водах в фильтрационной взвеси изменялись в интервале 6.2–39.2 мкг/л (табл. 2). Их средняя концентрация (16.4 мкг/л) соответствовала фоновому уровню АУВ в прибрежных акваториях (16–20 мкг/л) и незначительно отличалась от концентраций в дельте Волги в предыдущие годы (≈ 18 мкг/л) [18, 22]. Повышенное содержание АУВ установлено в водах Нижней Волги перед Астраханью (39.2 мкг/л) и в районе с. Новое Икрыное (38.8 мкг/л), т.е. так же как и для взвеси не происходило увеличение их концентраций после больших городов. Однако и эти величины ниже ПДК для нефтяных УВ (50 мкг/л), что может свидетельствовать о незначительном нефтяном загрязнении. Необходимо отметить, что в последние годы произошло снижение концентраций АУВ в воде устьевой области Волги по сравнению с 1995–2004 гг., и их средние концентрации в водах рек Волжского бассейна и в рукавах дельты изменялись в интервале 10–30 мкг/л [22]. Нефтяные пленки практически не встречались по маршруту экспедиции. Ранее более высокое содержание АУВ установлено в водах водохранилищ Волжско-Камского каскада гидроузлов — до 990 мкг/л, а в большинстве райо-

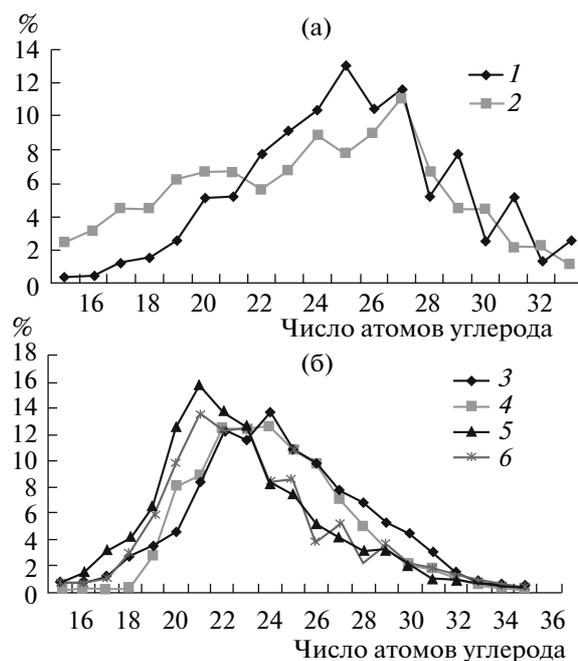


Рис. 5. Состав алканов, выделенных из осадков: 1, 2, 3, 4, 5, 6 — станции 8, 14, 3у, 7у, 19у, 21у соответственно (местоположение приведено в табл. 3).

нов они колебались в интервале 150–300 мкг/л [18].

В ДО содержание АУВ изменялось в широком интервале (2–485 мкг/г). В грубодисперсных ДО их содержание значительно ниже, чем в мелкодисперсных. Средние концентрации $C_{\text{орг}}$ и АУВ для всего массива данных составили 0.73% и 27 мкг/г, для условно песчаных ДО — 0.096% и 10 мкг/г, а для заиленных песков — 1.88% и 94 мкг/г соответственно (табл. 3). В мелкодисперсных осадках рукавов дельты Волги (станции 6у, 21у, 22у и 24у), где доля мелкого алеврита (фракция 0.05–0.01%) повышалась до 14–19%, концентрации $C_{\text{орг}}$ увеличивались до 1.192–1.348%, а АУВ — до 44–54 мкг/г (табл. 3).

При ведущей роли сорбционных процессов обычно наблюдается прямая зависимость между влажностью ДО и содержанием в них $C_{\text{орг}}$ и АУВ [19]. Действительно, в исследуемом районе существует корреляция между влажностью ДО и содержанием в них $C_{\text{орг}}$ ($r = 0.96$), так как концентрация $C_{\text{орг}}$ определяется в основном гранулометрическим типом осадков. Величина корреляции полностью совпадала с их значением в ДО, отобранных в 2003 и в 2004 гг. [21]. Коэффициенты корреляции между распределением влажности (вл.), $C_{\text{орг}}$, АУВ ниже: $r(\text{вл.}-\text{АУВ})=0.63$; $r(C_{\text{орг}}-\text{АУВ}) = 0.64$. Для АУВ гранулометрический контролирующий фактор исчезает в зоне лавинной седиментации, в области смешения вод, имеющих разную минерализацию, и в ареалах массивован-

Таблица 3. Содержание $C_{орг}$, АУВ и ПАУ в поверхностном слое ДО

Станция	Местоположение	Тип грунта	$C_{орг}$, %	Влажность, %	УВ, мкг/г	УВ, % от $C_{орг}$	ПАУ, нг/г
1	г. Городец	Серый ил	1.660	65.92	121.4	0.59	32
2	Перед г. Нижним Новгородом	Песок	0.029	19.95	6.7	1.85	Не определяли
3	устье р. Оки	»	0.048	14.0	3.0	0.50	Не определяли
4	после г. Чебоксар	»	0.009		4.9	4.36	Не определяли
5	Устье р. Камы	Серый ил	1.690	50.9	46.8	0.28	33
6	Устье р. Камы	То же	1.856	47.7	18.6	0.10	35
7	Смещение рек Камы и Волги	»	2.133	47.29	34.9	0.16	33
8	Рейд г. Тольятти	»	1.937	46.12	107.4	0.55	145
9	После г. Сызрани	Песок с ракушкой	2.46	51.18	50.9	0.22	Не определяли
10	Рейд г. Волынска	Окисленный ил	1.789	49.5	71.3	0.40	Не определяли
11	Перед г. Болаково	Коричневый мелкий песок	0.016	19.29	10.6	5.30	16
12	Устье р. Большой Иргиз	То же	0.031	32.83	4.02	1.03	26
13	Перед г. Саратовом	»	0.012	19.33	21.7	14.47	57
14	Перед г. Камышиным	Серый ил, сверху рыжий	1.789	49.5	71.3	0.40	85
15	р. Камышинка	То же	3.899	50.24	485.4	1.24	178
16	После г. Волгограда	Песок с галькой	0.136	16.55	2.40	0.14	13
17	с. Цаган-Аман	Песок с черными вкраплениями	0.036	17.43	4.50	1.00	21
3у	рук. Ахтуба (с. Джанай)	Илистый песок с ракушкой	0.245	23.2	33.1	1.08	12
7у	Саробелинский банк	Илистый песок	0.359	20.0	20.2	0.44	2
6у	Протока Желтая (3 км от Старобелинского банка)	Черный жидкий ил	0.499	33.5	2.0	0.03	Не определяли
9у	Белинский банк (слева от фарватера)	Темный илистый песок	0.029	20.9	2.0	0.55	Не определяли
11у	рук. Камазяк (Табола)	Мелкий светлый песок с обломками ракушки	0.012	18.7	16.1	10.71	Не определяли
12у	рук. Камазяк (с. Верхнекалиновский)	Песчаный ил с суглинком	0.150	26.8	9.8	0.52	Не определяли
14у	Рытый канал (русло)	Мелкий промытый песок	0.018	17.8	2.0	0.89	Не определяли
15у	3 км выше от ст. 14у, в протоке	Темный илистый песок	0.091	25.6	9.7	0.85	Не определяли
16у	рук. Старая Волга (перекат Чаганский)	Мелкий промытый песок	0.011	18.9	2.1	1.45	Не определяли
19у	Гандуринский банк (5 км от выхода в море), русло	Суглинок с мелким песком	0.006	19.7	25.3	33.81	Не определяли
20у	Гандуринский банк (в лагуне)	Мелкий песок	0.155	28.1	19.0	1.00	29
21у	Гандуринский банк, в чистой воде	Заиленный песок	1.348	54.5	43.0	0.26	29
22у	Залив слева от ст. 19	То же	1.192	44.1	28.1	0.19	252
23у	Протока слева от ст. 19	Песок с суглинком	0.38	32.7	23.0	0.47	120
24у	7 км ниже от ст. 19 (русло)	Темная глина	0.81	35.4	29.2	0.29	24

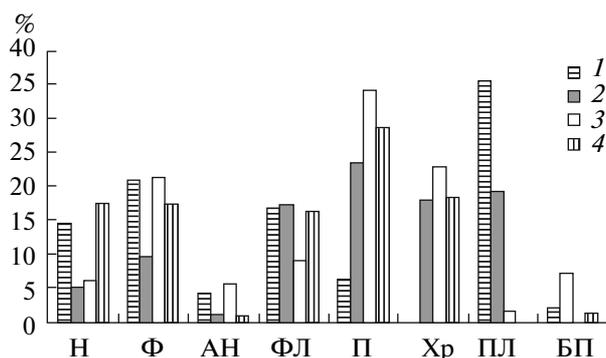


Рис. 6. Состав ПАУ осадков: 1, 2, 3, 4 – станции 7, 8, 22у и 23у соответственно (местоположение приведено в табл. 3); Н – нафталин, Ф – фенантрен, АН – антрацен, ФЛ – флуорантен, П – пирен, ХР – хризен, ПЛ – перилен, БП – бенз(а)пирен.

ного поступления нефтепродуктов [19]. Видимо, поэтому на станциях бу и 21у при изменении концентраций $C_{орг}$ в 2.7 раз содержание УВ увеличилось в 21.5 раз (табл. 3). 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 районе газоконденсатного комбината (Гандуринский банк, ст. 19у), а в рук. Камызяк (ст. 11у) – 10.7% (табл. 3). В современных ДО содержание АУВ обычно не превышает 1% от $C_{орг}$ [19]. 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 [3, 29, 33]. Полученные концентрации АУВ в ДО Волги на станциях 1, 8, 11, 15, 3у и 23у (табл. 3) сопоставимы с фоновым содержанием. При низком содержании АУВ состав алканов ДО имел плавное распределение гомологов (рис. 5), присущее нефтяным УВ. Такой состав алканов характерен для ДО устья Камышинки (ст. 14) и дельты Волги (станции 3у, 7у, 19у). Напротив, в пробе ДО на рейде Тольятти при довольно высокой концентрации АУВ – 107 мкг/г (табл. 3) в составе алканов доминировали терригенные гомологи. Скорее всего, это обусловлено тем, что нефтяные, особенно низкомолекулярные, соединения довольно быстро разлагаются в воде (в том числе четные алканы [19, 35, 36]) и в осадках аккумулируются высокомолекулярные нечетные АУВ. С удалением от основных источников загрязнения относительная доля пленочной нефти, как правило, уменьшается, а других форм – возрастает, что обусловлено перераспределением УВ между формами миграции, концентрированием их взвесями, а в конечном итоге – в ДО. Экспериментально установлено, что в умеренной зоне в летний период водоем, даже сильно

загрязненный нефтью, может очиститься в течение одного–двух месяцев [28]. В то же время, при постоянном поступлении загрязняющих веществ и при малой глубине скорости осаждения превышает скорость трансформации даже в проточных водоемах [21]. Поэтому осадки в устье Камышинки и в дельте Волги оказались загрязненными нефтяными УВ.

Концентрации ПАУ изменялись в интервале 2–252 нг/г и в большинстве проб не превышали 100 нг/г (табл. 3). При этом более высокое содержание установлено и в илистых осадках. В районах с постоянными поступлениями загрязняющих веществ нижний порог концентраций полиаренов зачастую превышает 100, а верхний – 4000 нг/г [33]. Обычно концентрации ПАУ увеличиваются в зимний период из-за большей загрязненности атмосферы [19, 25], 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 скорость разложения наиболее канцерогенного полиарена – бенз(а)пирена (БП) составляет в поверхностных водах и на глубине 30 см соответственно 53 и 5.6% исходного количества в час [6]. Все эти процессы приводят к тому, что БП в составе ПАУ относится к минорным компонентам (рис. 6). К доминирующим в составе ПАУ относится пирен (П), на долю которого приходится от 10 до 34% суммы. В районах с непосредственными антропогенными поступлениями в процессах горения образуются периконденсированные полиарены [25]. Низкие значения отношения ФЛ(флуорантен)/П (<1) маркируют поступление свежих пирогенных ПАУ. Со временем при разложении полиаренов увеличивается доля более стабильного гомолога ФЛ. Кроме того, в ДО повышена доля фенантрена (Ф) и перилена (ПЛ), имеющих природное происхождение. В относительно чистых районах Ф образуется при трансформации ОВ в процессах

Таблица 4. Суммарные массы загрязнений, т, сброшенных со сточными водами в реки и водохранилища бассейна р. Волги (обработаны данные, приведенные в [18])

Вид загрязнения	Год					
	1995	1996	1997	1998	1999	2000
Объем загрязненных сточных вод*	12 128.4	11 502.2	11 416.2	113.192	11 200.2	11 170.2
Сбросы						
органических веществ по БПК _{полн}	171 956.8	157 077.2	139 509.1	124 739.8	126 231.6	128 308.5
взвешенных веществ	199 793.0	192 110.7	175 465.7	182 242.6	193 516.3	174 309.6
нефтепродуктов	5 829.7	4 471.8	3 968.0	2 988.1	3 213.9	2 541.2
фенолов	27.3	20.2	16.2	16.8	12.6	16.2
СПАВ	1 932.3	1 812.9	1 585.7	1 454.5	1 217.6	1 054.6
сульфатов	1 224.7	1 039.0	1 085.2	953.4	887.2	852.9
хлоридов	1 895 215	1 500 438	1 463 260	1 451 199	1 660 850	1 744 228
азота аммонийного	5 3820.2	49 254.0	47 570.2	42 830.6	39 855.6	39 434.8
нитритов	4 516.2	6 961.6	4 498.0	9 775.4	4 257.5	3 906.5
нитратов	10 645.5	11 7294.8	12 7087.4	126 126.2	146 499.6	133 322.0
фосфора	19 790.8	14 429.4	16 113.8	15 615.0	14 864.7	12 981.6
ионов железа (общего)	21 912.7	14 182.8	14 970.8	7 152.0	5 186.0	3 556.6
ионов меди	139.3	117.7	125.3	82.1	72.4	58.7
ионов хрома	172.0	140.3	157.0	100.5	107.3	53.4
ионов цинка	463.4	431.6	414.9	335.9	336.5	280.7

* млн м³.

диагенеза в осадках, богатых гумусом, или при дегидрировании стероидов микроорганизмами [25, 29]. В акваториях, где отсутствуют непосредственные атропогенные поступления, доля Φ может достигать 60% в составе ПАУ [35]. При значенных отношении $H(\text{нафталин})/\Phi < 1$ непосредственные нефтяные поступления отсутствуют [33]. H – один из наиболее лабильных ПАУ, который легко разлагается в водной толще, поэтому он обнаружен только на отдельных станциях.

В районе Тольятти в толще ДО содержание ПАУ увеличивалось на фоне уменьшения концентраций $S_{\text{орг}}$. В 1950 г. поток ПАУ в окружающую среду был максимальным, так как в качестве топлива использовали уголь [25]. Поэтому концентрирование полиаренов происходит в подповерхностных слоях ДО [36]. ПЛ преобладает в ДО Оки и в толще ДО в районе Тольятти. Наиболее

вероятный источник ПЛ – разложившиеся продукты торфа, которые транспортируют реки [30]. Смена окислительно-восстановительных условий осадконакопления отражается на образовании этого полиарена в толще ДО [25, 32, 33].

Таким образом, подводя итоги проведенным исследованиям, можно заключить, что по всему маршруту летом 2009 г. изменение концентраций исследованных соединений в основном происходило под влиянием природных процессов. Волга протекает почти в меридиональном направлении с севера на юг, т.е. на протяжении более 3 тыс. км пересекает последовательно все природные зоны европейской России (кроме арктической): тайги хвойной, лиственной, лесостепей, степей и заканчивается на границе зоны пустынь. Напротив, годовой сток в целом уменьшается в широтном направлении в соответствии с изменением засуш-

ливости климата [1]. В связи с тем, что все реки района получают преимущественно снеговое питание, для них характерно крайне неравномерное распределение стока в течение года. При слиянии Волги с ее притоками главную роль играют диффузия и разбавление.

Распространение загрязняющих веществ носило локальный характер. На участке Средней Волги, принимающей воды крупнейших притоков Оки и Камы и испытывающей наибольшее антропогенное воздействие, происходит угнетение продукционных процессов и активизация деструкционных [15]. Сравнение основных гидрохимических характеристик также показало небольшое отличие их современных значений от измеренных в период до 1990-х гг. [5]. Во время резкого спада производства сократились объемы загрязненных сточных вод, сбрасываемых в водоемы, и газовых выбросов промышленных предприятий в атмосферу. Суммированные данные по сбросу основных загрязняющих веществ [18] показали, что по всем их видам наблюдалось снижение сброса в бассейн Волги (табл. 4). В частности, к 2000 г. поступление нефтепродуктов уменьшилось в 2.3, фосфора в 1.5, железа в 6.2, хрома в 3.2, а цинка в 1.7 раз. В результате произошло некоторое улучшение экологического состояния вод и атмосферного воздуха Волжского бассейна. Меньше всего уменьшился сброс взвешенных веществ – всего в 1.15 раз. При этом не обнаружено увеличение и содержания взвеси после больших городов. Нефтяные пленки были отмечены только в створах плотин и в районах причалов больших городов (Казани, Волгограда и др.). В поверхностных водах снизились концентрации не только АУВ, но и тяжелых металлов. На протяжении всего маршрута не установлено превышение ПДК для Al, Ni, Pb, Zn. Только в верховьях реки наблюдали превышение ПДК для Fe и Mn в 1.5–2 раза и для Cu в 1.5–3 раза [20]. Ранее в Ивановском, Горьковском и Куйбышевском водохранилищах почти регулярно отмечалось превышение ПДК для Cu, Mn, иногда для Fe, Zn, хотя аномально высоких концентраций не встречено [17]. В нижнем течении Волги с ростом минерализации вод наблюдали превышение ПДК для Al, Ni, Zn, Cd, иногда для Mn и Cd. Но по сравнению с более ранними определениями, уровень концентрации ряда опасных элементов в целом снизился, и, согласно данным [17], эта тенденция сохраняется.

В то же время говорить о благополучной экологической ситуации рано, так как аккумуляция загрязнений (нефтяных и пирогенных УВ) произошло в осадках. Обострившийся в последнее время процесс деградации дельты, особенно авандельты, выразившийся в нарастании размыва внешнего края из-за строительства дамб и ограждений [27], не мог не сказаться на содержа-

нии и составе загрязнений в осадках. Поэтому в отличие от воды, которая в большей степени подвержена сезонным колебаниям, осадки становятся природным накопителем загрязняющих веществ [13]. Концентрации УВ в ДО дельты Волги также уменьшились по сравнению с летом 2003 г.: для АУВ – в 5 раз (с 150 до 30 мкг/г), а для $C_{орг}$ – в 2 раза (с 0.36 до 0.16%). Обусловлено это разложением нефтяных УВ не только в водной толще, но и в поверхностном слое ДО. Если в период гидрологической зимы активность нефтеокисляющих микроорганизмов достигает 57 нг/(л ч), то в летний период – 80 нг/(л ч) [7].

ВЫВОДЫ

Минерализация поверхностных вод Волги увеличивается от г. Конакова до дельты с 190 до 450 мСм/см. Для исследованных узлов слияния рек Немда, Унжа, Ока, Кама, Большой Иргиз с Волгой основной фактор изменения средних по течению концентраций примеси – разбавление волжских вод водами притока. Причем, чем больше расход воды в притоке, тем больше зона смешения.

Средняя величина БПК₅ составила 3.3 мг/л и оказалась выше ПДК хозяйственно-питьевого водопользования (2 мг/л), но ниже ПДК для водоемов культурно-бытового водопользования (4 мг/л). Наиболее высокие значения приурочены к районам, не связанным с городской деятельностью, и, видимо, вызваны разложением природных органических соединений, продуцированных фитопланктоном.

Низкие концентрации взвеси в поверхностных водах (3.5 ± 2.9 мг/л) характерны для летней межени. Не установлено увеличение количества взвеси после больших городов. В составе взвеси доминируют природные биогенные и минеральные образования, частицы пепла обнаружены после дождя только в районе Ярославля и Тольятти.

Средняя концентрация АУВ в поверхностных водах (16.4 мкг/л) соответствовала их фоновому уровню в прибрежных акваториях и практически совпадала с их содержанием, определенным ранее [18]. В последние годы отмечается уменьшение концентраций нефтяных УВ в водах Волги.

В ДО содержание АУВ изменялось в интервале 2–485 мкг/г, а ПАУ – 2–252 нг/г. Аккумуляция загрязнений в ДО приводит к тому, что в грубодисперсных осадках из-за пассивной сорбции происходит концентрирование нефтяных и пирогенных высокомолекулярных УВ.

Автор выражает благодарность участникам экспедиции В.А. Артемьеву, Л.В. Деминой, Н.Г. Чернявскому (ИО РАН), А.В. Котлякову, Л.А. Хрустальной (ИВП РАН); Д.А. Айбулатову (МГУ) за помощь в отборе проб и обработке данных, а так-

же Г.И. Сычковой и З.М. Верховской (ИО РАН) за проведение анализов УВ, Л.С. Широковой (Университет г. Тулузы, лаборатория LMTG) за анализ РОУ, В.Ф. Бреховских (ИВП РАН) за предоставление проб донных осадков, отобранных в дельте Волги.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абдурахманов Г.М., Карпюк М.И., Морозов Б.Н., Пузаченко Ю.Г.* Современное состояние и факторы, определяющие биологическое и ландшафтное разнообразие Волжско-Каспийского региона России. М.: Наука, 2002. 416 с.
2. *Артемьев В.А., Таскаев В.Р., Буренков В.И., Григорьев А.В.* Универсальный малогабаритный измеритель вертикального распределения показателя ослабления света // Комплексные исследования Мирового океана: Проект “Меридиан”. Ч. 1. Атлантический океан. М.: Наука, 2008. С. 165–172.
3. *Галимов Э.М., Кодина Л.А., Степанец О.В.* Биогеохимия и проблемы радиоактивного загрязнения морей России (на примере Карского моря) // Фундаментальные исследования океанов и морей. М.: Наука, 2006. Т. 2. С. 440–465.
4. *Данилов-Данилян В.И., Лосев К.С., Рейф И.Е.* Перед главным вызовом цивилизации. М.: Инфра-М, 2005. 223 с.
5. *Дебольский В.К., Григорьев И.Л., Комиссаров А.Б. и др.* Современная гидрохимическая характеристика реки Волги и ее водохранилищ // Вода: химия и экология. 2010. № 11. С. 2-12
6. *Израэль Ю.А., Цыбань А.В., Панов Г.В. и др.* Современное состояние экосистем морей Российской Федерации // Метеорология и Гидрология. 1993. № 9. С. 6–21.
7. *Ильинский В.В., Семенов М.Н.* Распространение и активность углеводородоокисляющих бактерий в Карском и Белом морях. Опыт системных океанологических исследований в Арктике. М.: Науч. мир, 2001. С. 364–375.
8. *Китаев А.Б.* Кислородный режим Камского и Воткинского водохранилищ в условиях современной техногенной нагрузки // Фундаментальные исследования. 2009. № 5. С. 48–51.
9. *Кочеткова М.Ю.* Особенности формирования и трансформации качества воды Горьковского и Чебоксарского водохранилищ // Автореф. дис. ... канд. геогр. наук. М.: ИГРАН, 2009. 22 с.
10. *Кравчишина М.Д.* Взвешенное вещество Белого моря и его гранулометрический состав. М.: Науч. мир, 2009. 264 с.
11. *Кравчишина М.Д., Новигатский А.Н., Политова Н.В. и др.* Исследование водной взвеси дельты р. Волги в период весеннего половодья (май 2008 г.) // Геология морей и океанов. М.: ГЕОС, 2009. Т. 3. С. 307–312.
12. *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.
13. *Лисицын А.П.* Процессы в водосборе Белого моря: подготовка, транспортировка и отложение осадочного материала, потоки вещества, концепция “живого водосбора” // Система Белого моря Т. 1, М.: Науч. мир, 2010. С. 353–445.
14. *Люцарев С.В.* Определение органического углерода в морских донных отложениях методом сухого сжигания // Океанология. 1986. Т. 26. Вып. 4. С. 704–708.
15. *Минева Н.М.* Итоги исследования первичной продукции планктона Волжских водохранилищ // Биология внутренних вод. 2007. № 2. С. 42–49.
16. Многолетние данные о режиме и ресурсах поверхностных вод суши. Л. Гидрометеиздат, 1986. Т. 1. Вып. 23. 387 с.
17. *Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.П., Гашкина Н.А.* Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология. М.: Наука, 2006. 261с.
18. *Найденко В.В.* Великая Волга на рубеже тысячелетий. Нижний Новгород: Промграфика, 2003. 432 с.
19. *Немировская И.А.* Углеводороды в океане (снег–лед–вода–взвесь–донные осадки) М.: Науч. мир, 2004. 328 с.
20. *Немировская И.А., Айбулатов Д.Н., Артемьев В.А. и др.* Многодисциплинарные исследования р. Волги летом 2009 г. // Геология морей и океанов. М.: ГЕОС. 2009. Т. 3. С. 329–336.
21. *Немировская И.А., Бреховских В.Ф.* Генезис углеводородов во взвеси и донных осадках северного шельфа Каспийского моря // Океанология 2008. Т. 48. № 1. С. 48–58.
22. *Островская Е.В., Немировская И.А., Бреховских В.Е. и др.* Углеводороды воды и взвеси в районе геохимического барьера дельта р. Волга – Северный Каспий // Юг России: экология, развитие. 2009. № 4. С. 150–159.
23. *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. 2009. № 9. С. 34–42.
24. Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. М.: ВНИРО, 1999. 304 с.
25. *Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А.* Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 224 с.
26. Руководство по методам анализа морских вод. РД 52.10. 243-92 / Под ред. Орадовского С.Г. СПб.: Гидрометеиздат, 1993. 264 с.
27. *Сапожников В.Ф.* Комплексные экосистемные исследования Северного Каспия на НИС “Медуза” и Э/С “Северюга” //Океанология. 1997. Т. 37. № 4. С. 624–627.
28. *Янин Е.П.* Органические вещества техногенного происхождения в водах городских рек // Экологи-

- ческая экспертиза: Обзорная информация. М.: ВИНТИ, ЦЭП, 2004. № 4. С. 42–64.
29. *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.
30. *Fernandes M.B., Sicre M.A.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Arctic: Ob and Yenisei Estuaries and Kara Sea Shelf // *Estuarine, Coastal and Shelf Science.* 1999. V. 48. P. 725–737.
31. *Jeffrey S.W., Humphrey G.F.* New spectrophotometry equations for determining chlorophylls a, b, c₁ and c₂ in higher plants, algae and natural phytoplankton // *Biochem. and Physiol. Pflanz.* 1975. Bd. 167. № 2. P. 191–194.
32. *Page D.S., Boehm P.D., Douglas G.S. et al.* Pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment human activity: a case study in Prince William Sound // *Mar. Pol. Bul.* 1999. V. 38. № 4. P. 247–260.
33. *Tolosa I., Mora S., Sheikholeslami M.R et al.* Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments // *Mar. Pol. Bul.* 2004. V. 48. № 1–2. P. 44–60.
34. UNESCO. Protocols for the Joint Global Ocean Flux Study (JGOFS) core measurements, IOC/SCOR manual and guides. Paris: UNESCO Publ., 1994. № 29. P. 128–134.
35. *Wang Z., Fingas M.F.* Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques // *Mar. Pol. Bul.* 2003. V. 47. № 3. P. 423–452.
36. *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.