

УДК: 504.454

РЕЧНЫЕ ПОТОКИ ПОЛИАРЕНОВ В ДЕЛЬТАХ ДОНА, КУБАНИ И ВОЛГИ

В.М. Пискарева¹, А.Н. Геннадиев², М.Ю. Лычагин³

¹⁻³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, географический факультет, кафедра геохимии ландшафтов и географии почв

¹ Инженер; e-mail: v.m.piskareva@yandex.ru

² Профессор, д-р геогр. н.; e-mail: alexagenna@mail.ru

³ Доцент, канд. геогр. н.; e-mail: lychagin@geogr.msu.ru

Проведены расчеты величин потоков полиаренов со взвесью в водотоках дельт Дона, Кубани и Волги. Расходы воды и объемы взвешенного вещества в изученных дельтах различаются многократно, однако потоки ПАУ соизмеримы: они изменяются от единиц г/сут. до первых тысяч г/сут. Линейные структуры дельтовых потоков различаются: равномерное распределение потоков в дельте Дона; их ярко выраженный максимум на входе в дельту и минимум в нижней части дельты Кубани; с двумя контрастными максимумами в верховье и на выходе из дельты Волги. Дельты, кроме того, различаются по входной и выходной емкости потоков полиаренов, градиентам снижения интенсивности потоков и средним значениям потоков ПАУ.

На формирование речных потоков полиаренов в большой степени влияют объекты, расположенные в пределах самой дельты или на небольшом расстоянии выше по течению. Входные емкости потоков в дельтах Кубани и Волги составляют 2165 и 1128 г/сут. соответственно. В дельту Дона входит наименьший поток полиаренов (239 г/сут.), благодаря отсутствию крупных промышленных источников выше по течению. Было выявлено снижение интенсивности потоков полиаренов в пределах дельт на участках, где отсутствовали источники поллютантов. Наибольшие значения градиентов снижения интенсивности потоков свойственны полноводным участкам проток в верховьях дельты Дона (28,5 г/(сут. · км)), а также на входе в дельту Кубани (60 г/(сут. · км)).

В дельтах Дона, Кубани и Волги в составе полиаренов преобладают низкомолекулярные соединения. Доля двух- и трехкольчатых полиаренов во взвеси в среднем составляет 98% преимущественно за счет гомологов нафталина, фенантрена и дифенила; доля легких полиаренов в донных отложениях – 72–98%, в состав добавляются четырехкольчатые хризен и пирен.

Для определения генезиса полиаренов были рассчитаны диагностические отношения ПАУ. В условиях изученных дельт эффективным было использование отношений $BaP/(BaP + Cry)$, $Ant/(Ant + Phe)$ и $Tetr/(Tetr + Cry)$, а отношение низкомолекулярных полиаренов к высокомолекулярным оказалось неинформативным. Согласно полученным величинам отношений ПАУ области с преобладанием пирогенных полиаренов совпадают с районами расположения наиболее крупных промышленных объектов.

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды, потоки веществ, взвесь, донные осадки, индикаторные отношения

ВВЕДЕНИЕ

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ, полиарены) являются стойкими органическими загрязнителями, часть из них обладает канцерогенными и мутагенными свойствами. ПАУ представляют собой твердые гидрофобные вещества, они легко сорбируются органическими и минеральными частицами. В аквальные ландшафты полиарены попадают при атмосферном переносе техногенных выбросов и продуктов горения от пожаров, с ливневым стоком с суши, с бытовыми и промышленными сбросами, при разливах нефти и нефтепродуктов.

В пределах речных систем дельты в наибольшей степени подвержены антропогенному влиянию. Поллютанты, в том числе ПАУ, поступают в дельты с речным стоком со всего водосборного бассейна, накапливаясь в донных отложениях, почвах пойм и водных растениях. В низовьях дельт рек сила потока, транспортирующего взвесь, значительно снижается, что препятствует активному выносу поллютантов с твердым стоком. Особенно интенсивно полиарены аккумулируются в донных осадках на геохимическом барьере «дельта реки – устьевое взморье».

Дельты Дона, Кубани и Волги испытывают значительную антропогенную нагрузку в связи с большой концентрацией промышленных объектов

и высокой степени хозяйственной освоенности дельтовых областей и вышележащих территорий.

В российской и зарубежной литературе накоплен определенный объем данных по концентрациям ПАУ во взвеси и донных отложениях водотоков дельтовых областей, в том числе Дона и Волги [Кошовский и др., 2017; Yunker et al., 2002; Soclo et al., 2000; Budzinski et al., 1997]. Существуют также публикации [Ткаченко и др., 2017; Lychagin et al., 2017], анализирующие потоки тяжелых металлов в реках и их устьевых частях. Однако исследований речных потоков полиаренов до сих пор не проводилось.

Цель проведенного исследования заключалась в выявлении особенностей распределения речных потоков и состава полиаренов в компонентах аквальных систем дельтовых областей Дона, Кубани и Волги.

Решались следующие задачи: охарактеризовать и сравнить дельты Дона, Кубани и Волги по особенностям потоков полиаренов, сорбированных взвесью; оценить источники ПАУ на прилегающих территориях с помощью индикаторных соотношений полиаренов; установить различия в составе полиаренов во взвеси и донных отложениях водотоков дельт.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования были выбраны водотоки дельт Дона, Кубани и Волги. Дельты этих крупных рек расположены в районах с разными типами антропогенной нагрузки.

В дельте Дона хорошо развита промышленность, высокая плотность транспортной сети и населенных пунктов. Дельта Кубани отличается от остальных слабой развитостью промышленности, преобладанием сельских населенных пунктов и активным развитием объектов сельского хозяйства. Волжская дельта слабо преобразована, сельское хозяйство мало распространено, на территории присутствует несколько крупных промышленных объектов (в том числе в г. Астрахани), но главной особенностью дельты Волги является активное грузовое и промышленное судоходство.

Дельта Дона находится в зоне умеренно континентального климата и характеризуется относительно теплой зимой с неустойчивым снежным покровом и жарким летом. Территория относится к засушливой зоне, гидротермический коэффициент увлажнения равен всего 0,5–0,6 [Экологический атлас..., 2000]. Река Дон – водоток с преобладающим снежным типом питания и половодьем в весенний период. В год из дельты Дона в Азовское море выносится около 22 км³ воды [Джамалов и др., 2013] и 1,01 млн т взвешенных веществ [Сорокина и др., 2006]. Отличительной особенностью дельты Дона

является распространение сгонно-нагонных явлений, вызванных сменой направления ветра.

Дельте Кубани свойствен умеренно континентальный климат с мягкой зимой и продолжительным теплым сезоном. Климат засушливый, коэффициент увлажнения составляет 0,30–0,40. Водный баланс р. Кубани складывается из дождевых (30–54%), талых ледниковых (10–15%) и подземных вод. Река Кубань относится к восточноевропейскому типу, для которого характерно высокое весеннее половодье и межень в летний и зимний периоды. Осенью возможны паводки. В год из дельты Кубани выносится около 14,3 км³ вод [Магрицкий, Иванов, 2008] и 0,88 млн т взвешенного вещества [Магрицкий, 2011].

Дельта Волги находится в зоне резко континентального засушливого климата. Коэффициент увлажнения составляет всего 0,18–0,3. Волга является рекой равнинного типа с преобладающим снежным типом питания (60%) в сочетании с подземным (30%). Это обуславливает весенне-летнее половодье и межень в летне-осенний период. Нагонные явления, вызванные южными ветрами, имеют непериодический характер. Ежегодно в Каспийское море из дельты Волги выносится 253 км³ воды и примерно 6,5 млн т взвешенного вещества [Атлас..., 2015].

Отбор проб на изучаемых водотоках проводился в период межени с августа по сентябрь 2018 г. сотрудниками кафедр геохимии ландшафтов и географии почв и гидрологии суши географического факультета МГУ. Все полевые и лабораторные работы осуществлялись по единой методике [Шинкарева, 2018]. Такая унификация позволила в дальнейшем сравнивать полученные по разным дельтам результаты с минимальным количеством допущений.

Графическая форма отображения потоков поллютантов была заимствована из работы [Касимов и др., 2016].

Для изучения выбирались дельтовые водотоки с различной полноводностью и скоростью течения, исключая участки слабого водообмена (застойные участки мелководий и притоков). Пробы воды в большинстве случаев отбирались с поверхности (глубина 10 см) стрежневого потока. Отбор проб воды проводился в химически инертные полиэтиленовые бутылки объемом 1,5 л с завинчивающейся крышкой, обеспечивающей герметичность. Для исключения элементов случайности, таких как забор загрязненной углеводородной пленки с поверхности вод и улавливание свежесажженных ПАУ от работающего двигателя моторной лодки, водные образцы отбирались с носа или с борта моторной лодки, с учетом преобладающего в данный момент направления ветра. Всего было отобрано 107 проб взвешенного вещества (51 проба – на Волжском участке, 36 – на Донском и 20 – на Кубанском) и 145

проб донных отложений (93 – на Волжском участке, 31 – на Донском и 21 – на Кубанском).

Для расчета величин потоков ПАУ со взвешенными частицами в водотоках были учтены данные о мутности и расходах воды на определенном отрезке водотока. Расходы измерялись с помощью акустического доплеровского профилографа течений Rio Grande. Потоки ПАУ со взвешенным веществом рассчитывались по формуле:

$$W_i = QMC_i \cdot 86\,400/10^6, \quad (1)$$

где W_i – поток i -го элемента во взвешенной форме, г/сут.; Q – расход воды, м³/с; M – мутность, г/л; C_i – концентрация i -го элемента во взвеси, нг/г; 86 400 – коэффициент перевода секунд в сутки; 10^6 – коэффициент перевода нг в г [Шинкарева, 2018].

В лабораторных условиях пробы природных вод были профильтрованы на фильтровальных установках Millipore с вакуумным насосом. Использовались мембранные фильтры с размером пор 0,45 мкм.

Анализ содержания ПАУ во взвеси и донных осадках проводился в лаборатории углеродистых веществ биосферы кафедры геохимии ландшаф-

тов и географии почв МГУ методом спектроскопии Шпольского (прибор «Флюорат-Панорама») в гексановом экстракте с использованием заморозки при температуре жидкого азота.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для сопоставления особенностей потоков полиаренов в изученных дельтах были предложены четыре характеристики: входная емкость, градиент снижения интенсивности потока, линейная структура и выходная емкость потока.

Линейная структура потоков полиаренов характеризуется расположением их экстремумов и контрастностью величин.

Входная емкость потока. Среди изученных дельт наибольший поток ПАУ на входе в дельту характерен для р. Кубани (рис. 1). Он составляет 2165 г/сут. и отмечается в зоне гидродинамического влияния Федоровского гидроузла. Вероятнее всего, относительно большое количество полиаренов обусловлено наличием источников загрязнения выше по течению, в частности, близко расположенным крупным промышленным центром – Краснодаром.

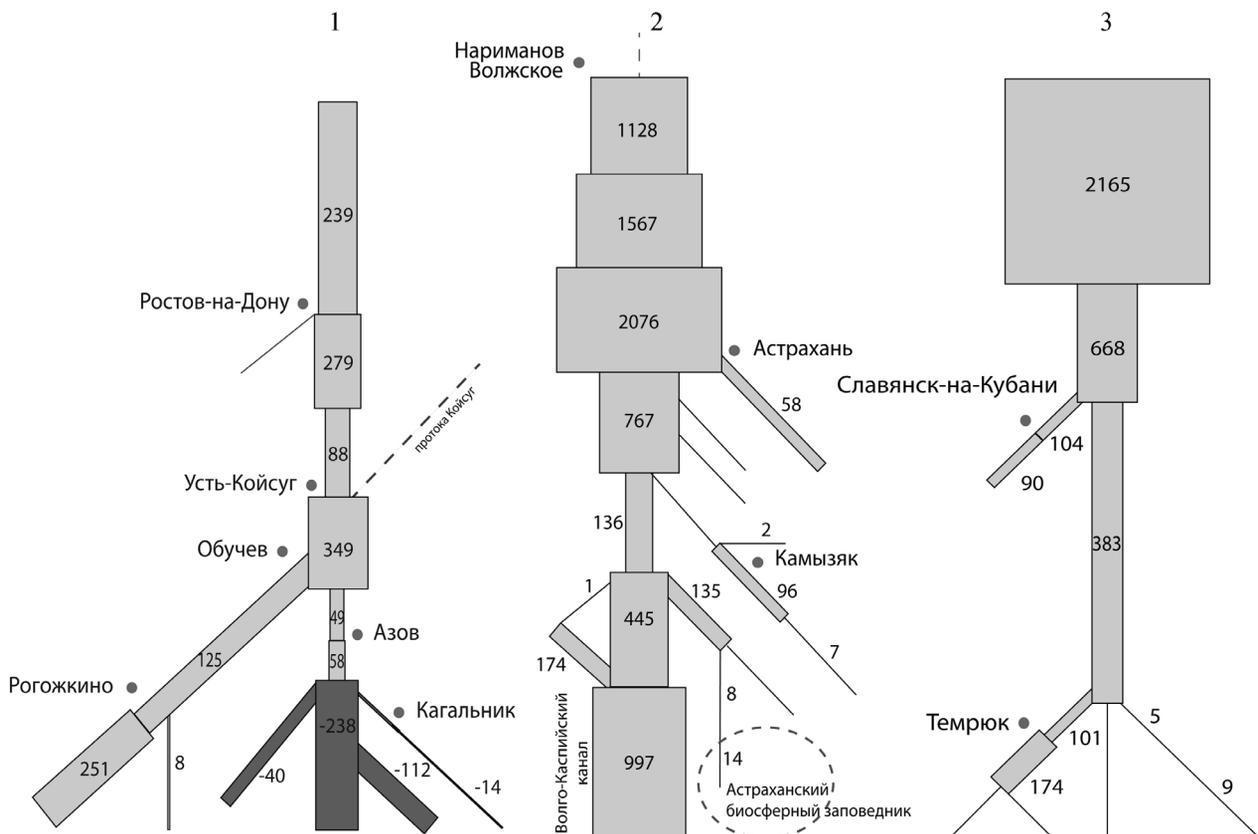


Рис. 1. Линейные структуры потоков ПАУ (г/сут.) в дельтах Дона (1), Волги (2) и Кубани (3). Темно-серым цветом отмечены потоки ПАУ с отрицательными величинами

Fig. 1. Linear structures of PAH fluxes (g/day) in the Don (1), Volga (2) and Kuban (3) river deltas. Dark gray shows PAH fluxes with negative values

Также это может быть связано с вторичным загрязнением речных вод за счет взмучивания тонких фракций донных отложений, накапливающихся в динамической тени Федоровского гидроузла.

Самой низкой входной емкостью потока полиаренов характеризуется дельта Дона (239 г/сут.), благодаря отсутствию на значительном расстоянии выше по течению крупных источников полиаренов.

В дельту Волги входит средний по интенсивности поток полиаренов (1128 г/сут.), вероятнее всего обусловленный влиянием населенных пунктов Нариманов и Волжский.

Градиент снижения интенсивности потока.

Градиент снижения интенсивности потока ПАУ характеризует скорость очищения приповерхностного слоя водотоков от полициклических ароматических углеводородов, с его помощью можно проводить сравнение отрезков водотоков с различной протяженностью по суммарному воздействию факторов, снижающих и увеличивающих концентрации ПАУ. Градиент снижения интенсивности потоков ПАУ может быть отрицательным в случае преобладания поступления ПАУ в водоток над удалением поллютантов в рассматриваемом месте. Описанный градиент представляет собой массу ПАУ, тем или иным путем удаленных из взвеси за сутки с приповерхностного слоя водной толщи. Вероятными причинами снижения концентраций полициклических ароматических углеводородов может быть фотодеструкция полиаренов в приповерхностной водной толще, микробная деградация, а также частичное осаждение взвеси, сорбирующей ПАУ.

Для удобства сравнения различных по протяженности участков водотоков градиент выражается на один километр водотока

$$I_i = (W_{i1} - W_{i2}) / L, \quad (2)$$

где I_i – градиент снижения интенсивности потока i -го вещества; W_{i1} – поток i -го вещества в створе выше по течению, г/сут.; W_{i2} – поток i -го вещества в створе ниже по течению, г/сут.; L – протяженность водотока между створами, км.

В дельте Дона были выделены два участка с выраженным снижением интенсивности потоков ПАУ: от Ростова-на-Дону до впадения протоки Койсуг и между хуторами Обуховка и Рогожкино. Градиенты снижения потоков ПАУ составляют здесь 28,5 и 16,1 г/(сут.·км) соответственно. Снижение поставки полиаренов в зоне прохождения водотоков дельты Дона через населенные пункты сельского типа может свидетельствовать о малом влиянии зон частной застройки и сельского хозяйства в дельте Дона на величину потоков ПАУ.

В дельте Волги градиент снижения потоков оценить сложно из-за открытости системы: была изучена только западная часть дельты. На участке водотока ниже по течению от г. Камызяк градиент составлял всего 4,2 г/(сут.·км), однако эта величина не может характеризовать всю дельту.

На входе в дельту Кубани между Федоровским и Тиховским гидроузлами отмечен наибольший градиент снижения интенсивности потоков (60 г/(сут.·км)). В средней части дельты Кубани градиент составил всего 3,1 г/(сут.·км), т. е. удаления ПАУ из водотока практически не происходило. Такой порядок величины градиента в условиях неизбежной потери полиаренов при их разложении и осаждении не может иметь место без компенсации этих потерь за счет дополнительного поступления ПАУ. На основании этого утверждения можно предположить, что сельское хозяйство, которое интенсивно развито в центральной части дельты Кубани, обеспечивает поступление ПАУ примерно с той же или несколько меньшей интенсивностью, с какой полиарены удаляются из потока.

Линейная структура потоков. Дельта Дона отличается однородной линейной структурой с мало контрастными колебаниями величин потоков полиаренов (см. рис. 1). На участке реки ниже по течению от Ростова-на-Дону значительную роль в формировании потока полиаренов играют повышенная мутность и высокая для дельты Дона концентрация ПАУ во взвеси (более 450 нг/г). Увеличение речного потока полиаренов отмечается вблизи промышленного города Ростова-на-Дону и хутора Рогожкино. Кроме того, по протоке Койсуг в Дон поступает значительное количество ПАУ, в результате чего поток полиаренов возрастает почти в четыре раза (с 88 до 349 г/сут.). Ниже разветвления основного русла Дона, где поставщиками ПАУ являются населенные пункты сельского типа, отмечается его существенное снижение. Это может свидетельствовать о низкой степени влияния зон частной застройки и сельского хозяйства на величину потоков ПАУ в дельте Дона.

В дельте Кубани линейная структура потоков сужающаяся разновеликая. Ярко выраженный максимум наблюдается на входе в дельту, а ниже по течению потоки ПАУ уменьшаются. Вероятнее всего, это связано с отсутствием крупных промышленных источников в средней и нижней части дельты.

На основе анализа линейной структуры потоков в дельте Кубани было установлено, что, несмотря на высокую степень влияния гидроузлов на гидрофизические характеристики реки, дополнительного поступления полиаренов во взвесь не происходит. Так, суммарный поток полиаренов в двух рукавах после прохождения Тиховского гидроузла имеет

более низкую интенсивность и составляет всего 487 г/сут. Вероятно, значительный поток полиаренов (2165 г/сут.) вблизи Федоровского гидроузла в большей степени обусловлен влиянием Краснодара как крупного промышленного и курортного города.

В дельте Волги структура потоков разновеликая с двумя контрастными максимумами: выше по течению от Астрахани (2076 г/сут.) и на выходе во взморье из дельты Волги (997 г/сут.). Вероятно, последнее связано с активным грузовым судоходством.

Выходная емкость потоков. Выходные емкости потоков в дельтах Дона и Кубани сопоставимы. В дельте Дона у рукава Каланча она составила 251 г/сут., а в дельте Кубани суммарно по всем протокам менее 183 г/сут. В дельте Волги на выходе из Волго-Каспийского канала поток значительно выше – 997 г/сут.

Рассчитать точную величину выноса ПАУ из дельты Кубани не представляется возможным, поскольку мелкие протоки нижней части дельты не были обследованы. Однако отсутствие каких-либо источников полиаренов за исключением малоразмерного водного транспорта и преобладание природных ландшафтов в низовьях дельты дают возможность сделать предположение, что поток ПАУ в нижней части дельты Кубани не может увеличиваться. Соответственно, вынос ПАУ в залив составил не более 183 г/сут., что по сравнению с другими дельтами является наименьшим значением.

В низовьях реки Дон потоки полиаренов имели отрицательные значения (см. рис. 1) из-за нагонных явлений, отмечавшихся в период исследований. Нагонные явления оказывали значительное влияние на содержание, состав и потоки полиаренов в аквальных ландшафтах дельт, поскольку приводили к дополнительному взмучиванию донных отложений и перераспределению полиаренов. Поэтому оценить выходную емкость рукава Дон не представляется возможным.

В дельте Волги основной поток полиаренов уходил в рукав Бахтемир и затем в Волго-Каспийский канал, где из-за высокой интенсивности судоходства он постепенно увеличивался до 997 г/сут. у выхода на взморье. Благодаря природоохранной деятельности Астраханского заповедника и из-за большей разветвленности речной сети на Дамчикском участке, поток ПАУ на выходе в култучную зону составил всего 14 г/сут.

Индикаторные отношения ПАУ. Помимо экспертной оценки причин колебаний потоков полициклических ароматических углеводородов были рассчитаны индикаторные отношения, позволяющие определить тип генезиса полиаренов (табл.). Генетически полиарены подразделяются на пирогенные, петрогенные и биогенные.

Пирогенный генезис ПАУ включает в себя все природные и антропогенные источники, связанные с горением того или иного материала. В большинстве случаев ПАУ рассматриваются как продукты неполного сгорания [Цибарт, Геннадиев, 2013], поскольку наиболее благоприятные условия для формирования ПАУ – это относительно невысокие температуры при недостатке кислорода. Согласно [Certini, 2005] для продуцирования ПАУ необходимы температуры при горении углей 700–800°C, а при горении растительности – 500–1000°C.

Помимо природных пожаров к пирогенным источникам ПАУ относятся промышленные предприятия: ТЭС, производства черной и цветной металлургии, целлюлозная промышленность, установки сжигания мусора, производство асфальта и крекинг нефти. Кроме того, значительным пирогенным поставщиком полиаренов в атмосферу является автотранспорт.

Приоритетными петрогенными источниками ПАУ признаны сырая нефть и нефтепродукты. Петрогенные источники могут быть связаны как с природными месторождениями, так и с техногенными разливами. Также ПАУ могут поступать из горных пород и отдельных минералов, из космических тел, в результате термического воздействия магматических интрузий на горные породы [Геннадиев и др., 2015].

Были использованы следующие сокращения:

Naft – гомологи нафталина;

Fl – флуорен;

Phe – фенантрен;

Dyph – дифенил;

Tetr – тетрафен;

Ant – антрацен;

Cry – хризен;

Pir – пирен;

BaP – бенз(a)пирен;

BghiP – бенз(ghi)перилен;

Prl – перилен.

Для дельт Дона, Кубани и Волги были рассчитаны следующие коэффициенты: отношение суммы низкомолекулярных полиаренов к сумме высокомолекулярных; BaP / (BaP + Cry); Phe / Ant; Ant / (Ant + Phe); Tetr / (Tetr + Cry). На рисунках 2–4 выделены районы с преобладанием полиаренов пирогенного генезиса.

Отношение низкомолекулярных полиаренов к высокомолекулярным оказалось малоинформативным для нашего исследования: все образцы характеризовались значениями выше единицы (см. табл.).

Изученные дельты различаются по набору факторов, влияющих на речные потоки ПАУ. Вероятно, по этой причине для каждой из трех дельт

Диапазоны значений диагностических отношений полиаренов

Показатель	Источник	Генезис ПАУ		
		Пирогенный	Смешанный	Петрогенный
Низкомолекулярные/ высокомолекулярные	[Yunker et al., 2002]	<1	–	>1
Tetr/(Tetr + Cry)	[Wang et al., 2009]	0,36–0,46	–	0,12–0,35
Ant/(Ant + Phe)	[Yunker et al., 2002]	>0,1	–	<0,1
BaP/(BaP + Cry)	[El Nemr et al., 2006]	<0,2	0,3–0,6	0,6–0,9
Phe/Ant		<10	–	>10

информативными оказались разные индикаторные отношения: BaP / (BaP + Cry) – для дельты Дона; Ant / (Ant + Phe) – для дельты Кубани; Tetr / (Tetr + Cry) – для дельты Волги.

Во всех изученных дельтах участки с пирогенным генезисом были приурочены к крупным населенным пунктам с развитой промышленностью или их окраинам ниже по течению. Наиболее ярко эта особенность заметна в дельте Дона (рис. 2). В дельте Кубани больше всего точек, в которых был зафиксирован свойственный пирогенным источникам состав ПАУ, располагалось на входе в дельту или в верхнем течении основной протоки (рис. 3). Вероятнее всего, в эту часть дельты поступают полиарены из Краснодара, где сконцентрировано большое количество промышленных пирогенных источников ПАУ. В дельте Волги важным пирогенным ис-

точником полиаренов служили не только населенные пункты, но и водный транспорт. Это ясно видно по локализации участков с пирогенным генезисом, которые приурочены к судоходной части водотоков дельты Волги, в частности к Волго-Каспийскому каналу (рис. 4).

В большинстве случаев для донных отложений индикаторные отношения были малоинформативны. Вероятнее всего, это обусловлено тем, что состав полиаренов претерпевает значительные изменения от источника до момента осаждения.

Состав индивидуальных ПАУ в донных осадках и взвесах. Состав индивидуальных полициклических ароматических углеводородов на всех участках исследования во взвеси и донных отложениях характеризовался преобладанием двух- и трехкольчатых полиаренов.

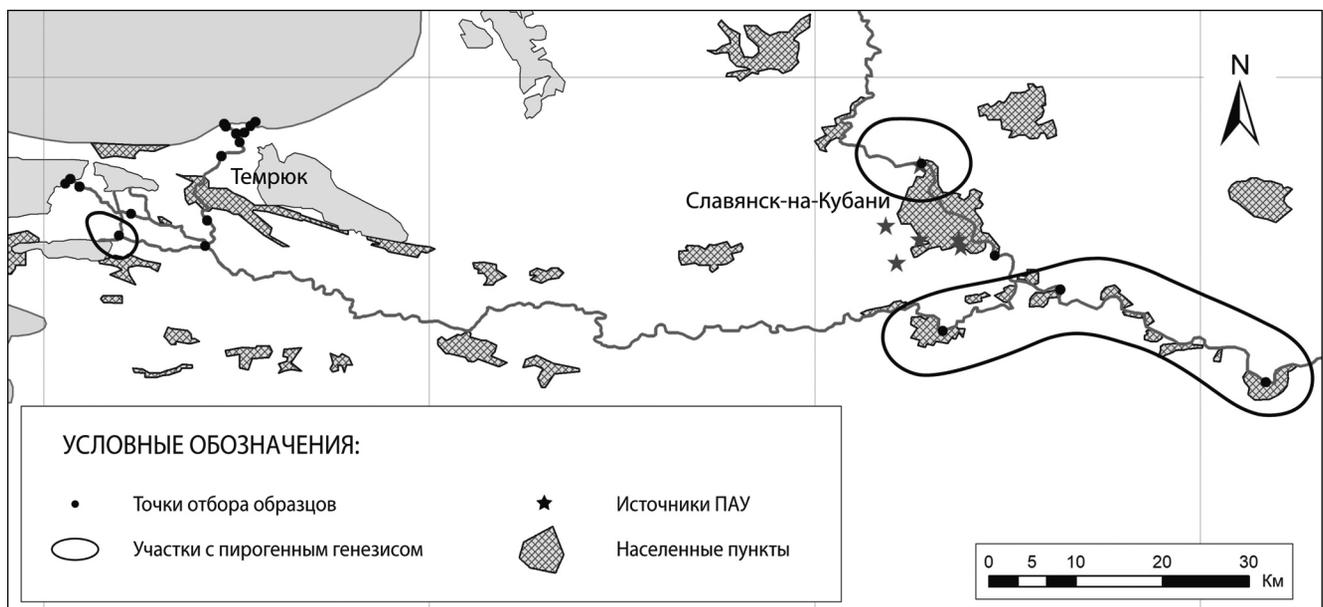


Рис. 2. Участки с пирогенным генезисом ПАУ во взвеси в дельте Кубани по данным отношения Ant/(Ant + Phe)

Fig. 2. Areas with pyrogenic PAH in suspended matter of the Kuban River delta according to Ant/(Ant + Phe) ratio

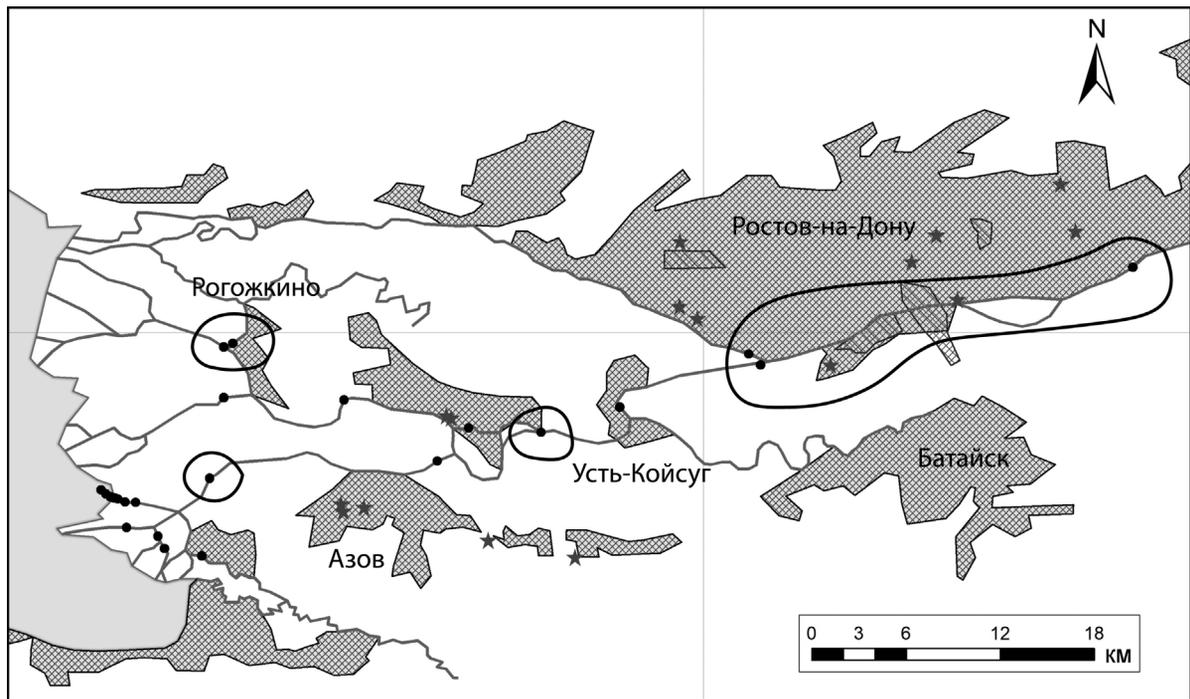


Рис. 3. Участки с пирогенным генезисом ПАУ во взвеси водотоков дельты Дона по данным отношения $BaP/(BaP + CrY)$.
Условные обозначения см. рис. 2

Fig. 3. Areas with pyrogenic PAH in suspended matter of the Don River delta watercourses according to the $BaP/(BaP + CrY)$ ratio.
See legend in Fig. 2

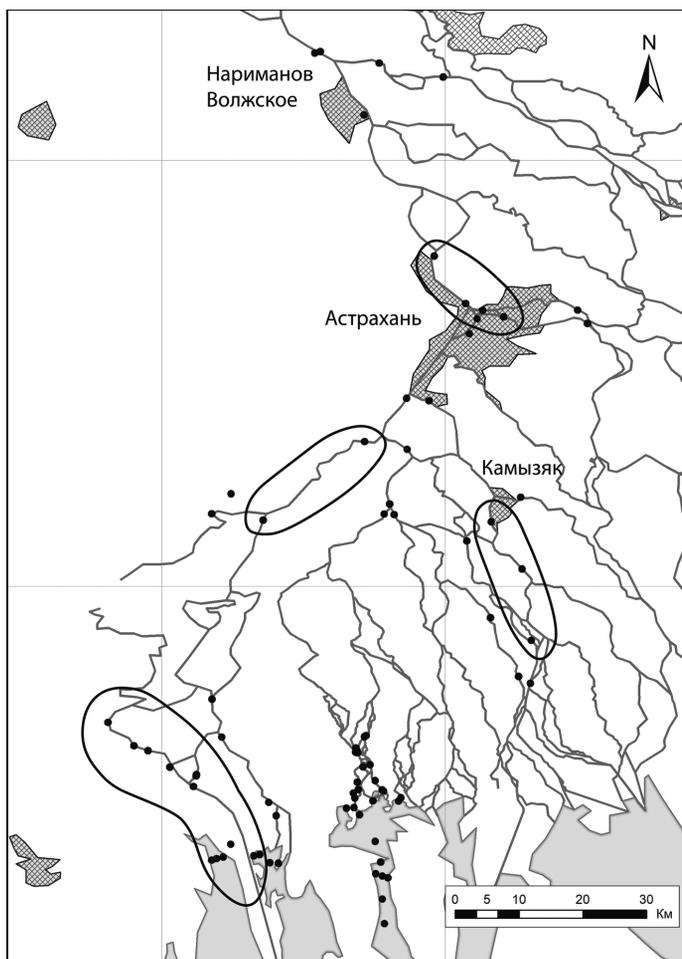


Рис. 4. Участки с пирогенным генезисом ПАУ во взвеси водотоков дельты Волги по данным отношения $Tetr/(Tetr + CrY)$.
Условные обозначения см. рис. 2

Fig. 4. Areas with pyrogenic PAH in suspended matter of the Volga River delta watercourses according to the $Tetr/(Tetr + CrY)$ ratio.
See legend in Fig. 2

Для взвеси дельт Кубани и Волги характерна дифенилово-фенантrenoво-нафталиновая ассоциация полиаренов, а для взвеси дельты Дона – дифенилово-нафталиново-фенантrenoвая. Нетипичным для изученных дельт составом полиаренов обладала взвесь дельты Кубани, содержащая в среднем 33% антрацена. Предположительно, пик содержания антрацена обусловлен высокой плотностью частной застройки с печным типом отопления.

В донных отложениях всех дельт наблюдалась значительная доля 4–5-кольчатых ПАУ, достигавшая 30%. В дельте Дона донные осадки во всех точках по сравнению со взвешенным веществом выделялись значительной долей 4–5-ядерных структур (рис. 5). В дельте Дона было выявлено некоторое увеличение содержания хризена, пирена и антрацена в донных отложениях, отобранных ниже по течению от населенных пунктов

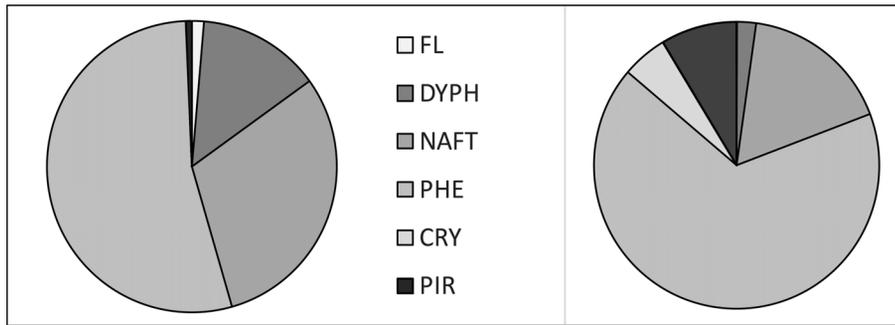


Рис. 5. Состав полиаренов во взвеси (слева) и донных осадках (справа) дельты Дона

Fig. 5. Composition of polyarenes in suspended matter (left) and bottom sediments (right) of the Don River delta

с малоэтажной жилой застройкой. В дельте Кубани ниже по течению от промышленных объектов доля хризена увеличивалась до 13%.

В нижней части дельты Волги в донных отложениях обнаружено увеличение содержания пирена до 50–250 нг/г (при среднем содержании 0,5 нг/г) в районах, свободных от непосредственного влияния жилой застройки и промышленных объектов. Вероятно, пирен как индикатор горения растительности может накапливаться в донных осадках в период тростниковых пожаров, которые здесь не редкость.

ВЫВОДЫ

На основании полученных данных о содержании и составе полиаренов в водотоках дельт Дона, Кубани и Волги можно сделать следующие выводы.

Во всех дельтах на однородных участках русел без впадения и ответвления рукавов, а также в условиях отсутствия крупных источников полиаренов, потоки ПАУ с разной скоростью снижались по течению в результате процессов осаждения взвеси и деструкции полиаренов. Наибольший градиент снижения интенсивности потоков ПАУ свойственен верхней части дельты Кубани (60 г/(сут.·км)), а наименьший — нижним частям дельт Кубани и

Волги (3,1 и 4,2 г/(сут.·км) соответственно).

Входная емкость потоков полиаренов в дельте Кубани значительно превышает выходную, в то время как в дельтах Дона и Волги эти величины сопоставимы. Значительная разница в интенсивности потоков на входе в дельту и на выходе из нее обуславливается отсутствием промышленных источников поступления полиаренов в этом районе. В дельте Дона из-за высокой плотности промышленных объектов выходная емкость потока (251 г/сут.) немного превышает ее входную емкость (239 г/сут.).

Диагностические отношения выявили преобладание петрогенного генезиса ПАУ на большей части дельт Волги и Кубани, в отличие от дельты Дона, где высокая плотность населенных пунктов городского типа, портов и промышленных объектов предопределила преобладание пирогенеза. Наиболее эффективным для определения генезиса полиаренов было использование разных индикаторных отношений ПАУ для разных дельт. Для дельты Дона информативным оказалось отношение $BaP/(BaP + Cry)$, для дельты Кубани — $Ant/(Ant + Phe)$, для дельты Волги — $Tetr/(Tetr + Cry)$.

Специализация хозяйственной деятельности и ее активность, а также физико-географические условия определили особенности содержания и состава полиаренов в водотоках дельт Дона, Кубани и Волги. Преобладающими ассоциациями полиаренов во взвешенном веществе были дифенилово-фенантreno-нафталиновая и дифенилово-нафталиново-фенантrenoвая. В донных отложениях дельт наблюдалась значительная доля четырехкольчатых ПАУ, достигавшая 30%.

Благодарности. Работа выполнена в рамках проекта РФФИ №18-05-80094.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Атлас дельты Волги: геоморфология, русловая и береговая динамика / под ред. В.Н. Коротаяева, Г.И. Рычагова, Н.А. Римского-Корсакова. М.: АПР, 2015. 134 с.
- Геннадиев А.Н., Пиковский Ю.И., Цибарт А.С., Смирнова М.А. Углеводороды в почвах: происхождение, состав, поведение (обзор) // Почвоведение. 2015. № 10. С. 1195–1209.
- Джамалов Р.Г., Фролова Н.Л., Киреева М.Б. Современные изменения водного режима рек в бассейне Дона // Водные ресурсы. 2013. Т. 40. № 6. С. 544–556.
- Касимов Н.С., Лычагин М.Ю., Чалов С.Р., Шинкарева Г.Л., Пашикина М.П., Романченко А.О., Промахова Е.В. Бассейновый анализ потоков веществ в системе Селенга – Байкал // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. География. 2016. № 3. С. 67–81.
- Кошовский Т.С., Ткаченко О.В., Ткаченко А.Н., Цибарт А.С., Лычагин М.Ю. Полициклические ароматические углеводороды в аквальных ландшафтах дельты реки Дон в зимний период // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. 2017. № 2. С. 118–127.

- Магрицкий Д.В., Иванов А.А. Водный баланс дельты р. Кубань и его многолетние изменения // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. Геогр. 2008. № 5. С. 59–67.
- Магрицкий Д.В. Особенности изменения стока наносов в низовьях и дельте р. Кубани в XX–XXI вв. // Водные ресурсы и режим водных объектов. 2011. Т. 38. № 6. С. 661–671.
- Сорокина В.В., Ивлиева О.В., Лурье П.М. Динамика стока на устьевых участках рек Дон и Кубань во второй половине XX века // Вестн. Южного Научного Центра РАН. 2006. Т. 2. № 2. С. 58–67.
- Ткаченко А.Н., Ткаченко О.В., Лычагин М.Ю., Касимов Н.С. Потоки тяжелых металлов в аквальных системах дельт Дона и Кубани // Доклады РАН. 2017. Т. 474. № 2. С. 234–237.
- Цибарт А.С., Геннадиев А.Н. Полициклические ароматические углеводороды в почвах: источники, поведение, индикационное значение (обзор) // Почвоведение. 2013. № 7. С. 728–741.
- Шинкарева Г.Л. Геохимия тяжелых металлов и металлоидов в компонентах аквальных ландшафтов бассейна р. Селенги: дис. ... канд. геогр. наук. М., 2018. С. 38.
- Экологический атлас Ростовской области / под ред. В. Е. Закруткина и др. Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ, 2000. 120 с.
- Budzinski H., Jones I., Bellocq J., PiCrard C., Garrigues P. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary, *Marine Chemistry*, 1997, no. 58, p. 85–97.
- Certini G. Effects of fire on properties of forest soils: a review, *Oecologia*, 2005, no. 143, p. 1–10.
- El Nemr A., El-Saadawy M.M., Khaled A., Draz S.O. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments of the Mediterranean: Assessment and source recognition of petroleum hydrocarbons, *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, no. 185, p. 4571–4589, DOI: 10.1007/s10661-012-2889-1.
- Lychagin M., Chalov S., Kasimov N., Shinkareva G., Jarsjö J., Thorlund J. Surface water pathways and fluxes of metals under changing environmental conditions and human interventions in the Selenga River system, *Environmental Earth Sciences*, 2017, vol. 76, no. 1, 14 p., DOI: 10.1007/s12665-016-6304-z.
- Soclo H.H., Garrigues P.H., Ewald M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas, *Marine Pollution Bulletin*, 2000, no. 5, p. 387–396.
- Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzanc 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 Geochemistry*, 2002, no. 33, p. 489–515.
- Wang D.-G., Meng Y., Jia H.-L., Zhou L., Li Y.-F. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Street Dust and Surface Soil: Comparisons of Concentration, Profile, and Source, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 2009, no. 56, p. 173–180.

Поступила в редакцию 18.02.2021

После доработки 10.03.2021

Принята к публикации 18.03.2021

THE FLUXES OF POLYARENES IN THE DON, KUBAN AND VOLGA RIVER DELTAS

V.M. Piskareva¹, A.N. Gennadiev², M.Yu. Lychagin³

¹⁻³ Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geography, Department of Landscape Geochemistry and Soil Geography

¹ Engineer; e-mail: V.M.Piskareva@yandex.ru

² Professor; D.Sc. in Geography; e-mail: alexagenna@mail.ru

³ Associate Professor; Ph.D. in Geography; e-mail: lychagin@geogr.msu.ru

The values of polyarene fluxes with suspended matter in the watercourses of the Don, Kuban and Volga river deltas have been calculated. Water flow rates and volumes of suspended matter differ many times in the studied deltas. However, the PAH fluxes are comparable: they vary from the first g/day to the first thousand g/day. The linear structures of delta flows are also different. The even distribution of flows is characteristic of the Don River delta; a pronounced maximum of flows at the entrance to the delta and their minimum in the lower part of the delta are characteristic of the Kuban River, while two contrasting maxima were recorded in the upper part and at the outlet from the Volga River delta. In addition, deltas differ in the input and output capacities of the polyarene fluxes, the gradients of decreasing flux intensity and the average values of PAH fluxes.

The formation of river flows of polyarenes is largely influenced by objects located within the delta or at a short distance upstream. The inlet capacities of the flows in the Kuban and Volga river deltas are 2165 and 1128 g/day, respectively. The Don River delta has the smallest flux of polyarenes (239 g/day), due to the absence of large industrial sources upstream. The intensity of polyarene fluxes decreases within deltas if there are no sources of pollutants. The greatest values of the gradients of flow intensity decrease are characteristic of the full-flowing sections of the channels in the upper reaches of the Don River delta (28.5 g/(day·km)), and the entrance to the Kuban delta (60 g/(day·km)).

Low-molecular-weight compounds prevail in the composition of polyarenes in the Don, Kuban, and Volga river deltas. Two- and three-ring polyarenes in the suspension accounts for 98%, on average. Homologues of naphthalene, phenanthrene and diphenyl predominate. Four-ring chrysene and pyrene are present in the composition of PAHs in bottom sediments, thus the low-molecular-weight polyarenes account for just 72–98%.

The diagnostic ratios of PAHs were calculated to determine the genesis of polyarenes. The ratios BaP/(BaP+Cry), Ant/(Ant+Phe), and Tetr/(Tetr+Cry) were the most representative for the studied deltas, while the ratio of low-molecular-weight to high-molecular-weight polyarenes appeared less informative. According to the obtained values of PAH ratios, the regions of predominately pyrogenic polyarenes coincide with the regions where the largest industrial facilities are located.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons, material flows, suspended matter, bottom sediments, indicator ratios

Acknowledgements. The work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (project 18-05-80094).

REFERENCES

- Atlas del'ty Volgi: geomorfologiya, ruslovaya i beregovaya dinamika* [Atlas of the Volga delta: geomorphology, channel and coastal dynamics], V.N. Korotaev, G.I. Ry-chagov, N.A. Rimskij-Korsakov (eds.), Moscow, APR Publ., 2015, 134 p. (In Russian)
- Budzinski H., Jones I., Bellocq J., PiCrard C., Garrigues P. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary, *Marine Chemistry*, 1997, no. 58, p. 85–97.
- Certini G. Effects of fire on properties of forest soils: a review, *Oecologia*, 2005, no. 143, p. 1–10.
- Dzhamalov R.G., Frolova N.L., Kireeva M.B. Current changes in river water regime in the Don river basin, *Water resources*, 2013, vol. 40, no. 6, p. 573–584.
- Ekologicheskij atlas Rostovskoj oblasti* [Ecological atlas of the Rostov region], Rostov-on-Don, Southern Federal University Publ., 2000, 120 p. (In Russian)
- El Nemr A., El-Saadawy M.M., Khaled A., Draz S.O. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments of the Mediterranean: Assessment and source recognition of petroleum hydrocarbons, *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, no. 185, p. 4571–4589, DOI: 10.1007/s10661-012-2889-1.
- Gennadiev A.N., Pikovskii Y.I., Tsibart A.S., Smirnova M.A. Hydrocarbons in soils: origin, composition, and behavior (review), *Eurasian soil science*, 2015, no. 10, p. 1076–1089.
- Kasimov N.S., Lychagin M.Y., Chalov S.R., Shinkareva G.L., Pashkina M.P., Romanchenko A.O., Promahova E.V. Bassejnovyj analiz potokov veshchestv v sisteme Selenga-Bajkal [Catchment-based analysis of matter flows in the Selenga-Baikal system], *Vestn. Mosk. un-ta, Ser. 5, Geogr.*, 2016, no. 3, p. 67–81. (In Russian)
- Koshovskij T.S., Tkachenko O.V., Tkachenko A.N., Cibart A.S., Lychagin M.Y. Policiklicheskie aromaticheskie uglevodorody v akval'nyh landshaftah del'ty reki Don v zimnij period [Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic landscapes of the Don River delta in winter], *Izvestija vuzov. Severo-Kavkazskij region Publ.*, 2017, no. 2, p. 118–127. (In Russian)
- Lychagin M., Chalov S., Kasimov N., Shinkareva G., Jarsjö J., Thorslund J. Surface water pathways and fluxes of metals under changing environmental conditions and human interventions in the Selenga River system, *Environmental Earth Sciences*, 2017, vol. 76, no. 1, p. 14.
- Magrickii D.V., Ivanov A.A. Vodnyj balans del'ty r. Kuban' i ego mnogoletnie izmeneniya [Water balance of the Kuban River delta and its long-term fluctuations], *Vest. Mosk. un-ta, Ser. 5, Geogr.*, 2008, no. 5, p. 59–67. (In Russian)
- Magrickii D.V. Variations in sediment runoff in the lower reaches and the delta of the Kuban River in the XX–XXI centuries, *Water resources*, 2011, vol. 38, no. 6, p. 709–719.
- Shinkareva G.L. Geohimiya tyazhelyh metallov i metalloidov v komponentah akval'nyh landshaftov bassejna r. Selengi [Geochemistry of heavy metals and metalloids in the components of aquatic landscapes of the Selenga River basin], PhD Thesis in Geography, Moscow, 2018, p. 38. (In Russian)
- Soclo H.H., Garrigues P.H., Ewald M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas, *Marine Pollution Bulletin*, 2000, vol. 5, p. 387–396.
- Sorokina V.V., Ivlieva O.V., Lur'e P.M. Dinamika stoka na ust'evykh uchastkah rek Don i Kuban' vo vtoroj polovine XX veka [River flow dynamics in the Don and the Kuban river mouths during the second half of the 20th century], *Vestnik Yuzhnogo Nauchnogo Centra RAN*, 2006, vol. 2, no. 2, p. 58–67. (In Russian)
- Tkachenko A.N., Tkachenko O.V., Lychagin M.Y., Kasimov N.S. Heavy metal flows in aquatic systems of the Don and Kuban river deltas, *Doklady Earth sciences*, 2017, vol. 474, no. 1, p. 587–590.
- Tsibart A.S., Gennadiev A.N. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils: sources, behavior, and indication significance (a review), *Eurasian soil science*, 2013, no. 7, p. 728–741.
- Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzanc 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 Geochemistry*, 2002, no. 33, p. 489–515.
- Wang D.-G., Meng Yang, Jia H.-L., Zhou L., Li Y.-F. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Street Dust and Surface Soil: Comparisons of Concentration, Profile, and Source, *Arch Environ Contam Toxicol*, 2009, no. 56, p. 173–180.

Received 18.02.2021

Revised 10.03.2021

Accepted 18.03.2021