2023, Т. 165, кн. 2 С. 263–280 ISSN 2542-064X (Print) ISSN 2500-218X (Online)

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 504.422

doi: 10.26907/2542-064X.2023.2.263-280

# ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

Д.Р. Светашева<sup>1</sup>, В.О. Татарников<sup>1</sup>, М.А. Очеретный<sup>1</sup>, О.И. Бакун<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБУ «Каспийский морской научно-исследовательский центр»,

г. Астрахань, 414024, Россия <sup>2</sup>ООО «ЛУКОЙЛ-Нижневолжскнефть», г. Астрахань, 414000, Россия

#### Аннотация

Представлены результаты изучения изменчивости органических соединений – нефтяных и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) – в донных отложениях Каспийского моря. На основе материалов, собранных в период 2012–2021 гг., определены концентрации и состав компонентов углеводородного загрязнения донных отложений. Исследования проводились по результатам производственного экологического мониторинга в российском секторе недропользования Каспийского моря. Анализ данных производственного экологического мониторинга проводился стандартными статистическими методами. Отмечено, что в Северном Каспии диапазон концентраций ΣПАУ колебался в пределах от аналитического нуля до 186.7 мкг/кг, а в Среднем Каспии – от нуля до 467.8 мкг/кг. В результате работы выявлены преобладающие ПАУ в составе нефтяного загрязнения донных осадков Северного и Среднего Каспия, к которым относятся фенантрен, аценафтен и нафталин. Природа происхождения выявленных компонентов дает представление о возможных источниках поступления загрязнения в окружающую среду. В результате работы выявлены районы геохимического фонового загрязнения донных отложений ПАУ и районы с характерными ПАУ, преимущественно природного и пирогенного происхождения.

**Ключевые слова:** Каспийское море, нефтяные углеводороды, полиароматические углеводороды, донные отложения, фенантрен, антрацен, нафталин, аценафтен, флуорантен, пирен

## Введение

В последние годы полициклическим ароматическим углеводородам (ПАУ) в донных отложениях (ДО) эстуариев уделяется большое внимание, поскольку они отражают текущее состояние окружающей среды и совокупное экологическое воздействие на водную экосистему [1–3].

Главная трудность при интерпретации нефтяного загрязнения моря связана с определением фоновых концентраций нефтяных углеводородов (НУ), другими словами – с воздействием природных источников поступления нефти в морскую акваторию. Значительным недостатком современной системы нормирования НУ в окружающей среде является игнорирование природного углеводородного фона [4]. Углеводороды, близкие или идентичные нефтяным по составу, выделяются в водную среду морскими организмами в результате биосинтеза и распада сложных органических соединений природного происхождения. Эти вещества могут образовываться в результате окисления органического вещества или в результате пиритизации. Они являются биогенными источниками загрязнения углеводородами [2, 3]. Газовые сипы и просачивания нефти со дна моря, подводные миграционные выходы нефтесодержащих подземных флюидов на морском дне являются петрогенными источниками углеводородов. Природные источники формируют углеводородный геохимический фон. Для выявления вышеуказанных источников необходимы данные геохимического мониторинга [5].

Благодаря своим биохимическим свойствам ПАУ занимают особое место в системе мониторинга. Количество ПАУ в нефтяной смеси обычно не превышает 10%, однако именно они чаще всего используются как маркерные соединения [6].

Нафталин, например, может сигнализировать о присутствии свежих, невыветренных НУ. Антрацен и фенантрен могут свидетельствовать о петрогенных процессах или являться продуктами горения, как при сжигании ископаемого топлива, так и при бескислородном окислении органического вещества. Для установления происхождения ПАУ эффективно использование соотношений определенных гомологов, маркирующих их состав. Например, отношение концентраций фенантрена и антрацена > 10 указывает на присутствие петрогенных ПАУ и интенсивный диагенез. Присутствие легкоокисляемого и реакционноспособного нафталина, а также отношение концентраций нафталина и фенантрена > 1 свидетельствуют о новом поступлении НУ в окружающую среду. В продуктах высокотемпературного пиролиза органического сырья доминируют пирен, бенз(а)пирен и другие пери-конденсированные ПАУ. Поэтому отношение концентраций флуорантена и пирена < 1 является маркером поступления пирогенных полиаренов [4–6].

Исследования пространственно-временного распределения и источников ПАУ в урбанизированном полузакрытом заливе Цзяочжоу в Китае показали, что концентрация фенантрена была самой высокой из ПАУ, составляя около 29.4%. Анализ молекулярно-диагностических соотношений показал, что пирогенный источник был основным источником ПАУ в заливе. Используемая авторами модель положительной матричной факторизации показала, что вклад выбросов транспортных средств, сжигания биомассы и угля, а также петрогенных источников в общее содержание ПАУ составляет 41.6%, 20.2%, 20% и 18.2% соответственно [7]. Уменьшение загрязнения ПАУ в поверхностных водах и взвешенных веществах в верховьях реки Хуайхэ было связано с корректировкой энергетической структуры [8]. Анализ уровня содержания ПАУ в поверхностных водах семи речных бассейнов Китая показал, что сжигание угля и биомассы является основным источником образования ПАУ в речных бассейнах [9]. Анализ осаждения ПАУ в ДО вдоль глубоководного канала устья реки Янцзы подтверждает, что высокотемпературное сжигание местных ископаемых видов топлива и пирогенные источники являются основными причинами образования ПАУ [3].

В работах И.А. Немировской представлены результаты изучения изменчивости органических соединений, в том числе ПАУ, в процессе седиментации в водосборе р. Волги. Для аэрозолей в процессе седиментации характерны ПАУ пирогенного происхождения [10].

Содержание многих соединений в ДО определяется их сорбционной способностью, при этом сорбционная емкость осадков возрастает у более мелких фракций [11, 12]. Процессы флокуляции, накопления и растворения органических веществ в море, в свою очередь, зависят от степени минерализации воды [4, 13–16]. Однако в указанных исследованиях различия данных по гранулометрическому составу были нивелированы [15]. Известно [17], что ПАУ легко накапливаются в морских отложениях благодаря своим липофильным свойствам.

Выделение в акватории морей природно-аквальных комплексов и их картирование позволяет охарактеризовать процессы распределения осадочного материала в морском бассейне, установить источники поступления вещества, закономерности его распределения и аккумуляции [18].

Пространственное распределение ПАУ в Филиппинском море определялось главным образом антропогенными факторами, переносом летним муссоном с Филиппинских островов, Североэкваториальным течением, течением Куросио и субтропическим контртечением. Анализ источников показал, что ПАУ в поверхностных водах Филиппинского моря могут также образовываться в результате сжигания угля [19]. Основными источниками растворенных и взвешенных ПАУ в Японском море являются продукты горения. Увеличение уровня растворенных ПАУ в течение июля – октября указывает на то, что на район вокруг южного острова Оки оказывает воздействие насыщенная ПАУ паводковая вода континентального шельфа, переносимая теплым Цусимским течением из Восточно-Китайского моря [20]. Результаты исследований пространственных и временных тенденций ПАУ в осадочных породах Брунейского залива в Восточной Малайзии показали различные источники поступления остатков горения топлива и неразложившихся НУ. Наиболее высокие концентрации могут быть связаны с деятельностью человека в прошлом, а именно с использованием биотоплива и угля в период индустриализации и сельскохозяйственной революции [21].

В функционировании экосистем Каспийского моря ключевую роль играют сообщества донных животных, тесно связанные с другими биотическими и абиотическими факторами. Условия формирования донных экосистем Каспия весьма разнообразны, что определяется нестабильным гидрологическим и солевым режимом на мелководных участках, значительными перепадами глубин в районе Дербентской впадины и другими особенностями ландшафта моря [18].

Донные осадки акватории подразделяются на терригенные (обломочные) и карбонатно-терригенные осадки (осадочные породы, известняк и др.). Области распространения терригенных отложений примыкают к устьям рек, а область распространения карбонатно-терригенных отложений занимает большую часть шельфа, перекрывает борта и котловину Дербентской впадины, образуя мощную осадочную толщу. Режим осадконакопления терригенной зоны находится под влиянием твердого стока р. Волги и волновых процессов. Карбонатный материал карбонатно-терригенных осадков представлен раковинами, обломками раковин и карбонатом кальция. Для областей распространения карбонатнотерригенных отложений характерен аккумулятивный или транзитноаккумулятивный режим осадконакопления [18].

Задача исследования состояла в определении содержания и выявлении закономерностей распределения НУ в ДО Северного и Среднего Каспия в целях выявления характерных для указанных акваторий ПАУ.

### 1. Материалы и методы

Исследования проводились по результатам производственного экологического мониторинга (ПЭМ) в российском секторе Каспийского моря. Отбор проб ДО на станциях ПЭМ в Северном и Среднем Каспии производился дважды в год в течение 10 лет. В Северном Каспии исследованиями было охвачено 34 станции мониторинга, в средней части моря – 25 станций (рис. 1).



Рис. 1. Карта-схема расположения лицензионных участков «Северный» (*a*) и «Центрально-Каспийский» (б)

Таким образом, в результате работы было проанализировано 1180 проб ДО. Массовая доля НУ определялась флуориметрическим методом, в соответствии с ПНД Ф 16.1:2.21-98 [22]. Определение в осадках нафталина, фенантрена, антрацена, аценафтена, флуорантена и пирена проводилось методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуоресцентным детектированием, согласно ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.62-09 [23]. Гранулометрический состав ДО определялся по ГОСТ 12536-2014 [24].

Анализ полученных данных проводился с помощью стандартных статистических инструментов Excel. Изменчивость концентраций рассчитывалась по рекомендациям Федеральной службы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды как отношение среднеквадратического отклонения к среднеарифметической концентрации [25]. Нахождение функциональных зависимостей между параметрами осуществлялось с помощью регрессионного анализа [26].

## 2. Результаты исследований

Многолетние геохимические наблюдения показали, что для ДО Северного  $0.25 \div 0.1$ Каспия наиболее характерна фракция MM, отнесенная О.К. Леонтьевым [27] к категории «мелкий песок», среднее многолетнее содержание этой фракции составило 32.2%, медиана за 10 лет находилась на уровне 23.3%. Для Среднего Каспия наиболее характерна пелитовая фракция (<0.05 мм) со средним значением 34.2%, однако по медиане преобладала фракция «мелкая ракуша» (14.7%). Изменчивость гранулометрического состава ДО оценивалась по рассчитанным показателям среднеквадратического отклонения (СКО) и коэффициента вариации (K<sub>v</sub>) [27]. В Северном Каспии изменчивость преобладающей фракции (мелкий песок) была «высокой», в Среднем Каспии вариабельность пелитовой фракции и «мелкой ракуши» в ДО характеризовалась как «очень высокая» (табл. 1).

Табл. 1

Показатель	> 10 mm	10÷5 мм	5÷2 мм	2÷1 мм	1÷0.5 мм	0.5÷0.25 mm	0.25÷0.1 мм	0.1÷0.05 мм	< 0.05 mm		
Северный Каспий											
Среднее значение	5.1	6.3	17.6	15.3	13.5	11.7	32.2	10.7	5.2		
Медиана	3.4	3.6	12.5	8.0	9.3	5.9	23.3	3.2	2.7		
СКО	5.2	7.5	15.5	17.7	14.5	14.8	29.6	15.9	7.7		
$K_{ m v}$	1.0	1.2	0.9	1.2	1.1	1.3	0.9	1.5	1.5		
Минимум	0.0	0.0	0.4	0.1	0.1	0.2	0.4	0.0	0.0		
Максимум	47.7	43.5	81.8	90.3	80.6	83.4	89.7	84.9	64.2		
Средний Каспий											
Среднее значение	8.3	11.0	23.4	5.4	3.1	4.3	15.9	12.8	34.2		
Медиана	3.5	6.0	14.7	3.3	2.2	1.7	1.2	4.2	12.5		
СКО	10.1	12.1	24.8	7.3	4.3	9.3	28.0	21.1	38.9		
Kv	1.2	1.1	1.1	1.4	1.4	2.2	1.8	1.7	1.1		
Минимум	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1		
Максимум	48.7	56.4	96.2	54.4	34.8	76.8	90.9	99.9	99.9		

Гранулометрический состав донных отложений Каспийского моря, %

Известно, что именно мелкие частицы выступают сорбентом для загрязняющих веществ, в том числе органической природы [11, 12]. В недавних иссле-

дованиях ДО Каспийского моря [28] было подтверждено, что НУ в ДО находятся в определенной зависимости от их гранулометрического состава, их количество увеличивается от менее дисперсных к более дисперсным. Однако в ракушечниках наблюдается возрастание содержания НУ, обусловленное как обогащением ДО живыми формами, так и осаждением более тонкого взвешенного материала, активно извлекаемого биофильтраторами из подвижных вод [29]. Кроме того, известно, что содержание углеводородов связано с органическим веществом [15, 16].

За десятилетний период наблюдений выявлено, что значение медианы концентраций НУ для Северного Каспия составило 6.0 мг/кг, а для Среднего Каспия – 8.0 мг/кг. При этом абсолютные средние концентрации за 10 лет в Северном Каспии оказались незначительно ниже, чем в Среднем Каспии. Максимальное содержание НУ в ДО Северного Каспия было практически в 2 раза ниже максимальных величин в средней части моря. Такое же соотношение сохраняется и для общей суммы ПАУ в ДО (табл. 2).

Табл. 2

Показатели	HY, Mr/kr	Σ ΠΑУ, мкг/кг	% ΣΠΑУ or HУ	Нафталин, мкг/кг	Аценафтен, мкг/кг	Фенантрен, мкг/кг	Антрацен, мкг/кг	Флуорантен, мкг/кг	Пирен, мкг/кг			
Северный Каспий												
Среднее значение	11.2	23.1	0.4	3.6	6.2	5.4	2.0	1.0	1.3			
Медиана	6.0	15.4	0.1	0.0	6.0	4.6	1.6	0.0	0.0			
СКО	12.4	26.9	0.8	10.1	10.1	5.9	2.0	2.7	3.4			
$K_{ m v}$	1.1	1.2	2.3	2.8	1.6	1.1	1.0	2.6	2.6			
Минимум	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
Максимум	53.0	186.7	9.0	62.0	170.0	50.1	17.9	17.8	23.0			
Средний Каспий												
Среднее значение	12.6	31.4	0.5	12.2	10.5	8.8	2.3	1.3	2.1			
Медиана	8.0	15.4	0.2	6.0	6.0	3.6	1.5	1.0	0.0			
СКО	12.4	54.5	1.2	20.1	15.5	13.2	2.7	1.9	5.9			
$K_{ m v}$	1.0	1.7	2.3	1.7	1.5	1.5	1.2	1.5	2.8			
Минимум	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
Максимум	92.0	467.8	19.6	154.0	98.0	78.0	21.0	22.0	36.0			

Содержание НУ в донных отложениях Каспийского моря

Медианы содержания ПАУ в Северном Каспии и Среднем Каспии находились на одном уровне. Максимальное значение  $\Sigma \Pi AY$  в ДО Среднего Каспия в 2.5 раза превышало это значение в Северном Каспии. Кроме того, изменчивость по коэффициенту вариации концентрации  $\Sigma \Pi AY$  в ДО Среднего Каспия ( $K_v = 1.7$ ) была выше изменчивости в северной части моря ( $K_v = 1.2$ ) (табл. 2). Содержание ПАУ в ДО отличалось высокой пространственно-временной неоднородностью. Широкие интервалы колебаний концентрации полиаренов могут говорить о периодических, но не регулярных поступлениях ПАУ в ДО [25].

Максимальная доля ΣПАУ в НУ регистрировалась в Среднем Каспии на уровне 19.6%, в северной части моря этот показатель достигал 9.0%. Средние показатели содержания доли ПАУ в нефтяном загрязнении ДО также были выше в Среднем Каспии, усредненная доля ПАУ в Северном Каспии находилась на уровне 0.4%, в Среднем Каспии она составила 0.5%. Коэффициент вариации данного показателя также был выше в средней части моря (табл. 2).

Рассматривая содержание в ДО некоторых ПАУ, следует отметить, что концентрации нафталина, стремящиеся по медиане к нулю в Северном Каспии, увеличиваются до 6.0 мкг/кг в Среднем Каспии. Среднемноголетнее содержание нафталина в ДО средней части моря было в 3 раза выше, чем в северной. Стабильное присутствие в осадках нафталина может свидетельствовать о регулярных поступлениях НУ.

Для таких ПАУ, как фенантрен и антрацен, в Среднем Каспии наблюдаются более высокие концентрации и показатели изменчивости, чем в Северном Каспии. Концентрация фенантрена как одного из индикаторов высачивания петрогенных ПАУ из земной коры в Среднем Каспии также была выше, чем в Северном Каспии.

Концентрации флуорантена и пирена в Северном Каспии по медиане стремились к аналитическому нулю. Среднее значение содержания в данном районе находилось на уровне 1.0 и 1.3 мкг/л для флуорантена и пирена соответственно. В Среднем Каспии средние значения их концентраций были выше, чем в северной части моря.

Известно, что ПАУ концентрируются в наиболее тонкодисперсной фракции ДО, однако процесс накопления НУ в осадках зависит от целого ряда факторов. В «элементоорганической пробке», имеющей соленость 4–7‰, активируются процессы флокуляции и сорбции, что приводит к повышению уровня накопления НУ. Увеличение солености до 12‰, наоборот, приводит к ослаблению аккумуляции НУ в осадках [13, 15]. Учитывая значительные различия гидрохимических и литологических условий в северной и средней части Каспийского моря, в наших исследованиях был проведен регрессионный анализ между гранулометрическим составом ДО и отдельными фракциями ПАУ, который выявил ряд линейных зависимостей.

В Северном Каспии содержание флуорантена и пирена находится в прямой зависимости от частиц диаметром 0.1–0.05 мм (соответственно  $R^2 = 0.4$  и  $R^2 = 0.5$ , n = 46, при уровне значимости  $\alpha = 0.01$ ). В Среднем Каспии обнаружены иные зависимости: значения концентрации флуорантена и пирена в этом районе имеют прямую связь с осадками диаметром менее 0.05 мм (соответственно  $R^2 = 0.4$  и  $R^2 = 0.7$ , n = 55, при уровне значимости  $\alpha = 0.01$ ) и обратную с отложениями размером 5–2 мм (соответственно  $R^2 = 0.5$  и  $R^2 = 0.7$ , n = 55, при уровне значимости  $\alpha = 0.01$ ) и обратную с отложениями размером 5–2 мм (соответственно  $R^2 = 0.5$  и  $R^2 = 0.7$ , n = 55, при уровне значимости  $\alpha = 0.01$ ) [20] (рис. 2, 3). Функциональных зависимостей между гранулометрическим составом и другими исследуемыми фракциями ПАУ в ДО Каспийского моря выявлено не было.



Рис. 2. Содержание флуорантена (а) и пирена (б) в ДО Северного Каспия в зависимости от процентного содержания фракции диаметром 0.1–0.05 мм



Рис. 3. Графики функциональных зависимостей: *a*) содержания флуорантена от доли частиц ДО диаметром < 0.05 мм; *б*) содержания пирена от доли частиц ДО диаметром < 0.05 мм; *в*) содержания флуорантена от доли частиц ДО диаметром 5–2 мм; *г*) содержания пирена от доли частиц ДО диаметром 5–2 мм;

Известно, что в Северном Каспии основным источником НУ является поступление загрязняющих веществ с волжским стоком [12, 16]. Ранее проведенные исследования [15] свидетельствовали о хроническом поступлении аллохтонных НУ и высокой степени их трансформации в Северном Каспии. Однако южнее изогалины 8–10‰ влияние стока р. Волги практически не распространяется, поэтому для ДО Среднего Каспия существуют иные источники загрязнения углеводородами.

Наблюдения показали, что в Северном Каспии за 10 лет соотношение фенантрен/антрацен было выше десяти лишь в 3% исследуемых проб, в основном у юго-восточной границы российской части недропользования в Северном Каспии. Однако нафталина в этих районах обнаружено не было, а процент ПАУ от НУ при этом не превышал средних значений. Установлено, что в Среднем Каспии в 27% проб соотношение фенантрен/антрацен больше десяти и соотношение нафталин/фенантрен больше единицы. Все эти случаи регистрировались южнее изобаты 50 м. При этом доля ПАУ от НУ в 2–6 раз превышала среднемноголетнее значение (0.5%), а абсолютное значение суммы ПАУ стремилось к максимальным значениям.

Среднее значение соотношения флуорантен/пирен как в северной, так и в средней части моря за 10 лет наблюдений не превышало единицы, что свидетельствует о преобладании пирогенных ПАУ над ПАУ биологического происхождения. За весь период исследования в Северном Каспии лишь в 22% проб флуорантен преобладал над пиреном, а в Среднем Каспии – в 9.5%. Погрешность средних значений в Северном Каспии и Среднем Каспии не превышала ±0.59 (рис. 4).



Рис. 4. Среднемноголетние значения соотношений фракций ПАУ

Совокупность данных факторов может говорить о смешанном происхождении ПАУ в ДО Каспийского моря, однако можно выделить особую роль как пирогенных источников загрязнения ПАУ, так и процессов окисления и разложения органических компонентов.

Кроме того, для ДО средней части Каспийского моря установлена прямая зависимость между процентным содержанием ПАУ и соотношением фенантрен/антрацен (рис. 5). На графике линейного тренда видно, что между долей ПАУ в НУ и соотношением фенантрен/антрацен сохраняется функциональная зависимость ( $R^2 = 0.84$ , при n = 296 и уровне значимости  $\alpha = 0.001$ ) до достижения долей ПАУ в НУ отметки 2% (рис. 5, *a*). Затем происходит ослабление связи между процентным содержанием ПАУ и соотношением фенантрен/антрацен (рис. 5, *б*). Предполагается, что это может быть связано с особенностями аккумуляции ПАУ в ДО и низким содержанием тонких фракций в ДО Среднего Каспия. Подобной зависимости не выявлено между долей ПАУ и соотношениями других компонентов. В Северном Каспии подобные зависимости не обнаружены.



Рис. 5. Взаимосвязь между содержанием ПАУ в НУ (в диапазоне до 2% (*a*) и 5% (*б*)) и соотношением фенантрен/антрацен в ДО Среднего Каспия

Таким образом, в формировании полиароматической составляющей углеводородного загрязнения ДО Среднего Каспия значительную роль играют пирогенные и природные источники, которые могут свидетельствовать как об интенсивном разложении органической составляющей природного происхождения, так и об активизации высачиваний НУ из недр.

Для оценки загрязненности ДО Каспийского моря ПАУ проведено сравнение многолетних уровней содержания этих веществ с нормативами их содержания, принятыми в других странах (Нидерланды, Канада) [30, 31]. Среднемноголетние концентрации исследуемых загрязняющих веществ не превышали допустимой концентрации, содержание ПАУ в ДО колебалось в широком диапазоне и характеризовалось высокой изменчивостью. В Северном и Среднем Каспии были зафиксированы превышения допустимой концентрации (ДК) по НУ, нафталину и аценафтену. Максимум НУ в северной части моря был зарегистрирован осенью 2016 г. и превысил ДК в 1.3 раза, в средней части моря максимальное значение НУ составило 1.8 ДК в 2012 г. Концентрация нафталина в Северном Каспии достигала уровня 1.8 ДК осенью 2020 г., в Среднем Каспии самое высокое содержание нафталина зафиксировано осенью 2019 г. (4.5 ДК). Максимальное значение аценафтена в ДО северной части моря составило 25.4 ДК осенью 2019 г., а в средней – 16.7 ДК весной 2021 г.

Анализ пространственного распределения показал, что в Северном Каспии более высокое содержание флуорантена регистрируется в немногочисленных районах с преобладанием флуорантена над пиреном, где были зарегистрирова-

ны и высокие концентрации нафталина. Наиболее показательным было распределение данных значений весной 2016 г. во время высокого половодья, что косвенно указывает на привнесение аллохтонной органики в море. В Среднем Каспии за 10 лет наблюдений все максимальные концентрации ПАУ были зафиксированы в районе южной и восточной границ российского сектора Каспийского моря, южнее изобаты 50 м, с обеспеченным условием фенантрен/антрацен ≥ 10.

По результатам исследований на карте Каспийского моря можно выделить районы с характерными ПАУ. Наиболее показательные результаты последних лет представлены на рис. 6 и 7.



Рис. 6. Районы в Северном Каспии с высокими содержаниями флуорантена (зеленый), нафталина (желтый) и пирена (оранжевый) в 2012–2021 гг.



Рис. 7. Районы в Среднем Каспии с высокими содержаниями нафталина (желтый) и фенантрена (оранжевый), с условием фенантрен/антрацен > 10, в 2012–2021 гг.

## Заключение

В результате проведенных исследований выявлены основные ПАУ в составе нефтяного загрязнения ДО Каспийского моря, формирующие углеводородный геохимический фон. За десятилетний период (2012–2021 гг.) основным компонентом загрязнения ДО Северного Каспия с незначительным преобладанием выступал антрацен. В Среднем Каспии среди ПАУ преобладал фенантрен.

Установлено, что в Каспийском море частицы ДО диаметром < 0.05 мм обуславливают накопление только флуорантена и пирена.

Расчет соотношений фенантрен/антрацен и флуорантен/пирен показал, что происхождение нефтяного загрязнения в Каспийском море носит смешанный характер. Основными источниками ПАУ в море являются окисление органического вещества, разложение растительной органики, продукты высокотемпературного пиролиза. Согласно полученным результатам, долю ПАУ в НУ определяет фенантрен, больший вклад в загрязнение ДО ПАУ вносят источники природного происхождения.

На основании геохимического состояния ДО выделены районы с характерными ПАУ, преимущественно природного происхождения, которые располагаются в Северном Каспии южнее изобаты 10 м и в Среднем Каспии южнее изобаты 50 м. В средней части моря фенантрен является преобладающим фоновым компонентом углеводородного загрязнения ДО.

Оценка загрязненности ДО Каспийского моря ПАУ показала, что среднемноголетние концентрации исследуемых загрязняющих веществ не превышают ДК. В Северном и Среднем Каспии были зафиксированы единичные случаи превышения ДК НУ, в частности, нафталина и аценафтена.

### Литература

- Guzzella L., Roscioli C., Viganò L., Saha M., Sarkar S.K., Bhattacharya A. Evaluation of the concentration of HCH, DDT, HCB, PCB and PAH in the sediments along the lower stretch of Hugli estuary, West Bengal, northeast India // Environ. Int. 2005. V. 31, No 4. P. 523–534. doi: 10.1016/j.envint.2004.10.014.
- Culotta L., De Stefano C., Gianguzza A., Mannino M.R., Orecchio S. The PAH composition of surface sediments from Stagnone coastal lagoon, Marsala (Italy) // Mar. Chem. 2006. V. 99, No 1–4. P. 117–127. doi: 10.1016/j.marchem.2005.05.010.
- Liu X., Chen Z., Xia C., Wu J., Ding Y. Characteristics, distribution, source and ecological risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments along the Yangtze River Estuary Deepwater Channel // Mar. Pollut. Bull. 2019. V. 150. art. 110765. doi: 10.1016/j.marpolbul.2019.110765.
- 4. Островская Е.В., Немировская И.А., Колмыков Е.В. Идентификация источников нефтяного загрязнения акватории Северного Каспия. Комплексный подход // Астраханский вестник экологического образования. 2018. № 4. С. 50–59.
- 5. *Немировская И.А.* Нефть в океане. Загрязнение и природные потоки. М.: Научный мир, 2013. 456 с.
- 6. *Немировская И.А., Онегина В.Д., Коновалов Б.В.* Углеводороды во взвеси и осадках различных районов российского сектора Черного моря // Морской гидрофизический журнал. 2017. № 4. С. 48–59. doi: 10.22449/0233-7584-2017-4-48-60.

- Cao Y., Xin M., Wang B., Lin C., Liu X., He M., Lei K., Xu L., Zhang X., Lu S. Spatiotemporal distribution, source, and ecological risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the urbanized semi-enclosed Jiaozhou Bay, China // Sci. Total Environ. 2020. V. 717. art. 137224. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137224.
- Liu M., Feng J., Hu P., Tan L., Zhang X., Sun J. Spatial-temporal distributions, sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface water and suspended particular matter from the upper reach of Huaihe River, China // Ecol. Eng. 2016. V. 95. P. 143– 151. doi: 10.1016/j.ecoleng.2016.06.045.
- Yu H., Liu Y., Han C., Fang H., Weng J., Shu X., Pan Y., Ma L. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters from the seven main river basins of China: Spatial distribution, source apportionment, and potential risk assessment // Sci. Total Environ. 2021. V. 752. art. 141764. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141764.
- Немировская И.А., Боев А.Г., Титова А.М., Храмцова А.В. Органические соединения в процессе седиментации водосбора Волги во время позднего паводка // Труды ИБВВ РАН. 2018. Вып. 81. С. 16–26. doi: 10.24411/0320-3557-2018-1-0002.
- 11. Островская Е.В., Колмыков Е.В., Холина О.И., Пронина Т.С., Войнова М.В. Углеводородное загрязнение северо-западной части Каспийского моря // Юг России: экология, развитие. 2016. Т. 11, № 1. С. 137–146. doi: 10.18470/1992-1098-2016-1-137-148.
- 12. Загрязняющие вещества в водах Волжско-Каспийского бассейна / отв. ред. В.Ф. Бреховских, Е.В. Островская. Астрахань: Сорокин Роман Васильевич, 2017. 406 с.
- 13. Романкевич Е.А. Геохимия органического вещества в океане. М.: Наука, 1977. 256 с.
- 14. *Лисицын А.П.* Маргинальный фильтр океанов // Океанология. 1994. Т. 34, № 5. С. 735–747.
- 15. Карыгина Н.В., Дегтярева Л.В., Лардыгина Е.В. Накопление органических соединений в донных отложениях маргинального фильтра Каспийского моря // Проблемы сохранения экосистемы Каспия в условиях освоения нефтегазовых месторождений: Материалы V междунар. науч.-практ. конф. (Астрахань, 26–27 сент. 2013 г.). Астрахань: Изд-во КаспНИРХ, 2013. С. 100–103.
- 16. Дегтярева Л.В. Карыгина Н.В. О гранулометрическом составе и содержании органических веществ в донных отложениях дельты р. Волги // Научный потенциал регионов на службу модернизации. 2013. № 2. С. 57–61.
- 17. Lakhmanov D.E., Kozhevnikov A.Yu., Pokryshkin S.A., Semiletov I.P., Kosyakov D.S. Data of polycyclic aromatic hydrocarbons concentration in the Siberian Arctic seas sediments // Data Brief. 2022. V. 45. art. 108606. doi: 10.1016/j.dib.2022.108606.
- 18. Буркацкий О.Н., Шельтинг С.К., Шейков А.А., Курганская В.В., Кузнецова Т.Н., Чаленко В.А. Использование ландшафтного картирования для морских экологических исследований // Проблемы сохранения экосистемы Каспия в условиях освоения нефтегазовых месторождений: Материалы I междунар. науч.практ. конф. (Астрахань, 16–18 февр. 2005 г.). Астрахань: Изд-во КаспНИРХ, 2005. С. 37–45.
- Zhang L., Sun D., Zhang L., Zhou S. Spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Philippine Sea, Western Pacific and the impact factors analysis // Mar. Pollut. Bull. 2021. V. 173, Part B. art. 113083. doi: 10.1016/j.marpolbul.2021.113083.
- 20. Matsunaka T., Nagao S., Inoue M., Mundo R., Tanaka S., Tang N., Yoshida M., Nishizaki M., Morita M., Takikawa T., Suzuki N., Ogiso S., Hayakawa K. Seasonal variations in

marine polycyclic aromatic hydrocarbons off Oki Island, Sea of Japan, during 2015–2019 // Mar. Pollut. Bull. 2022. V. 180. art. 113749. doi: 10.1016/j.marpolbul.2022.113749.

- Pang S.Y., Suratman S., Tay J.H., Tan H.S., Tahir N.M. Spatial and temporal trends of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment cores of Brunei Bay, East Malaysia // Mar. Pollut. Bull. 2022. V. 179. art. 113670. doi: 10.1016/j.marpolbul.2022.113670.
- 22. ПНД Ф 16.1:2.21-98. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом с использованием анализатора жидкости «Флюорат-02». Москва, 1998. 26 с.
- 23. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.62-09. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовых долей полициклических ароматических углеводородов в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах производства и потребления методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Москва, 2009. 23 с.
- 24. ГОСТ 12536-2014. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава. М.: Госстандартинформ, 2019. 23 с.
- 25. РД 52.15.880-2019. Руководство по организации и проведению наблюдений, оценке состояния и загрязнения морской среды в районах разведки и разработки морских нефтегазовых месторождений. Астрахань: ФГБУ «КаспМНИЦ», 2019. 62 с.
- 26. Смагунова А.Н., Карпукова О.М. Методы математической статистики в аналитической химии. Ростов н/Д.: Феникс, 2012. 347 с.
- 27. Леонтьев О.К. Физическая география Мирового океана. М.: Издательство Московского государственного университета, 1982. 200 с.
- 28. Светашева Д.Р., Колмыков Е.В., Зубанов С.А. Динамика нефтяных углеводородов в донных отложениях Каспийского моря // Астраханский вестник экологического образования. 2022. № 6. С. 33–39. doi: 10.36698/2304-5957-2022-6-33-39.
- 29. Бордовский О.К., Тах Н.И. Органическое вещество современных карбонатных осадков Каспийского моря // Океанология. 1978. Т. XVIII, № 6. С. 1028–1035.
- 30. CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). Canadian Sediment Quality Guidelines. 1999. URL: http://www.ec.gc.ca/ceqg-rcqe/sediment.htm
- 31. *Warner H., van Dokkum R.* Water pollution control in the Netherlands. Policy and practice 2001. Lelystad: Minist. Transp., Public Works Water Manage., 2002. 77 p.

Поступила в редакцию 12.09.2022 Принята к публикации 15.03.2023

# Светашева Диана Рафаилевна – младший научный сотрудник ФГБУ «Каспийский морской научно-исследовательский центр» ул. Ширяева, 14, г. Астрахань, 414024, Россия E-mail: *svetashevadr@yandex.ru* Татарников Виталий Олегович – старший научный сотрудник ФГБУ «Каспийский морской научно-исследовательский центр»

ул. Ширяева, 14, г. Астрахань, 414024, Россия

E-mail: tatarnikov@caspianmonitoring.ru

#### Очеретный Максим Александрович – научный сотрудник

ФГБУ «Каспийский морской научно-исследовательский центр» ул. Ширяева, 14, г. Астрахань, 414024, Россия E-mail: *netstormmakttis@gmail.com*  Бакун Ольга Ивановна – ведущий инженер по охране окружающей среды

ООО «ЛУКОЙЛ-Нижневолжскнефть» ул. Адмиралтейская, 1, корп. 2, г. Астрахань, 414000, Россия E-mail: *olga.bakun@lukoil.com* 

ISSN 2542-064X (Print)

ISSN 2500-218X (Online)

## UCHENYE ZAPISKI KAZANSKOGO UNIVERSITETA. SERIYA ESTESTVENNYE NAUKI

(Proceedings of Kazan University. Natural Sciences Series)

2023, vol. 165, no. 2, pp. 263-280

### ORIGINAL ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2023.2.263-280

### Polyaromatic Hydrocarbons in the Bottom Sediments of the Caspian Sea

D.R. Svetasheva<sup>a\*</sup>, V.O. Tatarnikov<sup>a\*\*</sup>, M.A. Ocheretny<sup>a\*\*\*</sup>, O.I. Bakun<sup>b\*\*\*\*</sup> <sup>a</sup>Caspian Marine Scientific Research Center, Astrakhan, 414024 Russia <sup>b</sup>LUKOIL-Nizhnevolzhskneft, Astrakhan, 414000 Russia

E-mail: \*svetashevadr@yandex.ru, \*\*tatarnikov@caspianmonitoring.ru, \*\*\*netstormmakttis@gmail.com, \*\*\*\*olga.bakun@lukoil.com Received September 12, 2022; Accepted March 15, 2023

#### Abstract

In this study, variations in the levels of oil hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), which are persistent organic pollutants generated by human activities, were assessed in the bottom sediments of the Caspian Sea (Russia) sampled from 2012 to 2021. The samples were analyzed for their chemical composition. The concentrations of the identified compounds responsible for hydrocarbon pollution were established. The quantitative results of the industrial environmental monitoring in the Russian sector of the Caspian Sea for subsoil use were also reviewed and processed by standard statistical methods. It was revealed that  $\Sigma$ PAH concentrations in the Northern and Middle Caspian Sea regions vary from analytical zero to 186.7 µg/kg and from zero to 467.8 µg/kg, respectively. The scale of oil pollution in these two regions was found to be determined by the following PAHs: phenanthrene, acenaphthene, and naphthalene. The origin of the listed PAHs provides vital information on the main sources of pollution of the Caspian Sea bottom sediments with hazardous organic substances. Based on the obtained data, the areas with background PAH pollution of the bottom sediments and those with the characteristic PAH of mainly natural and pyrogenic origin were located.

Keywords: Caspian Sea, oil hydrocarbons, polyaromatic hydrocarbons, bottom sediments, phenanthrene, anthracene, naphthalene, acenaphthene, fluoranthene, pyrene

#### **Figure Captions**

- Fig. 1. Map showing the location of the Northern (a) and Central Caspian (b) license blocks.
- Fig. 2. Fluoranthene (a) and pyrene (b) contents in the bottom sediments of the Northern Caspian Sea region, depending on the percentage of the 0.1–0.05 mm diameter fraction.
- Fig. 3. Functional dependency graphs: *a*) dependence of the fluoranthene content on the percentage of bottom sediment particles < 0.05 mm in diameter; *b*) dependence of the pyrene content on the percentage of bottom sediment particles < 0.05 mm in diameter; *c*) dependence of the fluoranthene content on the percentage of bottom sediment particles 5-2 mm in diameter; *d*) dependence of the pyrene content on the percentage of bottom sediment particles 5-2 mm in diameter in the Middle Caspian Sea region.

Fig. 4. Long-term average annual values of the ratios of PAH fractions.

- Fig 5. Relationship between the PAH content in oil hydrocarbons (up to 2% (*a*) and 5% (*b*)) and the phenanthrene/anthracene ratio in the bottom sediments of the Middle Caspian Sea region.
- Fig. 6. Areas in the Northern Caspian Sea region with the high contents of fluoranthene (green), naph-thalene (yellow), and pyrene (orange) that were registered from 2012 to 2021.
- Fig. 7. Areas in the Middle Caspian Sea region with the high contents of naphthalene (yellow) and phenanthrene (orange), provided that the phenanthrene/anthracene ratio > 10, that were registered from 2012 to 2021.

#### References

- Guzzella L., Roscioli C., Viganò L., Saha M., Sarkar S.K., Bhattacharya A. Evaluation of the concentration of HCH, DDT, HCB, PCB and PAH in the sediments along the lower stretch of Hugli estuary, West Bengal, northeast India. *Environ. Int.*, 2005, vol. 31, no. 4, pp. 523–534. doi: 10.1016/j.envint.2004.10.014.
- Culotta L., De Stefano C., Gianguzza A., Mannino M.R., Orecchio S. The PAH composition of surface sediments from Stagnone coastal lagoon, Marsala (Italy). *Mar. Chem.*, 2006, vol. 99, nos. 1–4, pp. 117–127. doi: 10.1016/j.marchem.2005.05.010.
- Liu X., Chen Z., Xia C., Wu J., Ding Y. Characteristics, distribution, source and ecological risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments along the Yangtze River Estuary Deepwater Channel. *Mar. Pollut. Bull.*, 2019, vol. 150, art. 110765. doi: 10.1016/j.marpolbul.2019.110765.
- 4. Ostrovskaya E.V., Nemirovskaya I.A., Kolmykov E.V. Identification of oil pollution sources in the waters of the Northern Caspian
- 5. Nemirovskaya I.A. *Neft' v okeane. Zagryaznenie i prirodnye potoki* [Oil in the Ocean. Pollution and Natural Flows]. Moscow, Nauchn. Mir, 2013. 456 p. (In Russian)
- Nemirovskaya I.A., Onegina V.D., Konovalov B.V. Hydrocarbons in the suspended matter and the bottom sediments in different regions of the Black Sea Russian sector. *Phys. Oceanogr.*, 2017, no. 4, pp. 46–58. doi: 10.22449/1573-160X-2017-4-46-58.
- Cao Y., Xin M., Wang B., Lin C., Liu X., He M., Lei K., Xu L., Zhang X., Lu S. Spatiotemporal distribution, source, and ecological risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the urbanized semi-enclosed Jiaozhou Bay, China. *Sci. Total Environ.*, 2020, vol. 717, art. 137224. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137224.
- Liu M., Feng J., Hu P., Tan L., Zhang X., Sun J. Spatial-temporal distributions, sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface water and suspended particular matter from the upper reach of Huaihe River, China. *Ecol. Eng.*, 2016, vol. 95, pp. 143–151. doi: 10.1016/j.ecoleng.2016.06.045.
- Yu H., Liu Y., Han C., Fang H., Weng J., Shu X., Pan Y., Ma L. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters from the seven main river basins of China: Spatial distribution, source apportionment, and potential risk assessment. *Sci. Total Environ.*, 2021, vol. 752, art. 141764. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141764.
- Nemirovskaya I.A., Boev A.G., Titova A.M., Khramtsova A.V. Organic compounds in the process of sedimentation of the Volga catchment area during the late flood season. *Tr. IBVV Ross. Akad. Nauk*, 2018, no. 81, pp. 16–26. (In Russian)
- 11. Ostrovskaya E.V., Kolmykov E.V., Kholina O.I., Pronina T.S., Voinova M.V. Hydrocarbon pollution in the northwestern part of the Caspian Sea. *Yug Ross.: Ekol., Razvit.*, 2016, vol. 11, no. 1, pp. 137–146. doi: 10.18470/1992-1098-2016-1-137-148. (In Russian)
- 12. Brekhovskikh V.F., Ostrovskaya E.V. (Eds.) Zagryaznyayushchie veshchestva v vodakh Volzhsko-Kaspiiskogo basseina [Pollutants in the Waters of the Volga-Caspian Basin]. Astrakhan, Sorokin Roman Vasil'evich, 2017. 406 p. (In Russian)
- 13. Romankevich E.A. *Geokhimiya organicheskogo veshchestva v okeane* [Geochemistry of Organic Matter in the Ocean]. Moscow, Nauka, 1977. 256 p. (In Russian)
- 14. Lisitzyn A.P. The marginal filter of the ocean. Oceanology, 1995, vol. 34, no. 5, pp. 671-682.
- 15. Karygina N.V., Degtyareva L.V., Lardygina E.V. Accumulation of organic compounds in the bottom sediments of the marginal filter of the Caspian Sea. *Problemy sokhraneniya ekosistemy*

Kaspiya v usloviyakh osvoeniya neftegazovykh mestorozhdenii: Materialy V Mezhdunar. nauchprakt. konf. (Astrakhan', 26–27 sent. 2013 g.) [Problems of the Caspian Sea Ecosystem Conservation in the Conditions of Oil and Gas Field Development: Proc. V Int. Sci.-Pract. Conf. (Astrakhan, Sept. 26–27, 2013)]. Astrakhan, Izd. KaspNIRKh, 2013, pp. 100–103. (In Russian)

- Degtyareva L.V., Karygina N.V. On the granulometric composition and content of organic substances in the bottom sediments of the Volga River delta. *Nauchn. Potentsial Reg. Sluzhbu Modern.*, 2013, no. 2, pp. 57–61. (In Russian)
- Lakhmanov D.E., Kozhevnikov A.Yu., Pokryshkin S.A., Semiletov I.P., Kosyakov D.S. Data of polycyclic aromatic hydrocarbons concentration in the Siberian Arctic seas sediments. *Data Brief*, 2022, vol. 45, art. 108606. doi: 10.1016/j.dib.2022.108606.
- Burkatskii O.N., Shel'ting S.K., Sheikov A.A., Kurganskaya V.V., Kuznetsova T.N., Chalenko V.A. Using landscape mapping for marine environmental research. *Problemy sokhraneniya ekosistemy Kaspiya v usloviyakh osvoeniya neftegazovykh mestorozhdenii: Materialy I mezhdunar. nauch.-prakt. konf. (Astrakhan', 16–18 fevr. 2005 g.)* [Problems of the Caspian Sea Ecosystem Conservation in the Conditions of Oil and Gas Field Development: Proc. I Int. Sci.-Pract. Conf. (Astrakhan, Feb. 16–18, 2005)]. Astrakhan, Izd. KaspNIRKh, 2005, pp. 37–45. (In Russian)
- Zhang L., Sun D., Zhang L., Zhou S. Spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Philippine Sea, Western Pacific and the impact factors analysis. *Mar. Pollut. Bull.*, 2021, vol. 173, part B, art. 113083. doi: 10.1016/j.marpolbul.2021.113083.
- Matsunaka T., Nagao S., Inoue M., Mundo R., Tanaka S., Tang N., Yoshida M., Nishizaki M., Morita M., Takikawa T., Suzuki N., Ogiso S., Hayakawa K. Seasonal variations in marine polycyclic aromatic hydrocarbons off Oki Island, Sea of Japan, during 2015–2019. *Mar. Pollut. Bull.*, 2022, vol. 180, art. 113749. doi: 10.1016/j.marpolbul.2022.113749.
- Pang S.Y., Suratman S., Tay J.H., Tan H.S., Tahir N.M. Spatial and temporal trends of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment cores of Brunei Bay, East Malaysia. *Mar. Pollut. Bull.*, 2022, vol. 179, art. 113670. doi: 10.1016/j.marpolbul.2022.113670.
- 22. Federal Environmental Regulation 16.1:2.21-98. Quantitative chemical analysis of soils. A method for measuring the mass fractions of oil products in soil samples by fluorometry with a Fluoarat-02 liquid analyzer. Moscow, 1998. 26 p. (In Russian)
- 23. Federal Environmental Regulation 16.1:2.2:2.3:3.62-09. Quantitative chemical analysis of soils. A method for measuring the mass fractions of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils, bottom sediments, sediments of waste waters, and industrial wastes by high performance liquid chromatography. Moscow, 2009. 23 p. (In Russian)
- 24. State Standard 12536-2014. Soils. Methods for laboratory determination of granulometric (grainsize) and microaggregate composition. Moscow, Gosstandartinform, 2019. 23 p. (In Russian)
- 25. Guiding Document 52.15.880-2019. Guidelines for the organization and conduct of observations, assessment of the state and pollution of the marine environment in the areas of exploration and development of offshore oil and gas fields. Astrakhan, FGBU "KaspMNITs", 2019. 62 p. (In Russian)
- 26. Smagunova A.N., Karpukova O.M. *Metody matematicheskoi statistiki v analiticheskoi khimii* [Statistical Methods in Analytical Chemistry]. Rostov-on-Don, Feniks, 2012. 347 p. (In Russian)
- 27. Leont'ev O.K. *Fizicheskaya geografiya Mirovogo okeana* [Physical Geography of the World Ocean]. Moscow, Izd. Mosk. Gos. Univ., 1982. 200 p. (In Russian)
- Svetasheva D.R., Kolmykov E.V., Zubanov S.A. Dynamics of oil hydrocarbons in the sediments of the Caspian Sea. Astrakh. Vestn. Ekol. Obraz., 2022, no. 6, pp. 33–39. doi: 10.36698/2304-5957-2022-6-33-39. (In Russian)
- 29. Bordovskii O.K., Takh N.I. Organic matter in modern carbonate sediments of the Caspian Sea. *Okeanologiya*, 1978, vol. XVIII, no. 6, pp. 1028–1035. (In Russian)
- 30. CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). Canadian Sediment Quality Guidelines. 1999. Available at: http://www.ec.gc.ca/ceqg-rcqe/sediment.htm.
- 31. Warner H., van Dokkum R. *Water Pollution Control in the Netherlands. Policy and Practice 2001*. Lelystad, Minist. Transp., Public Works Water Manage., 2002. 77 p.

Для цитирования: Светашева Д.Р., Татарников В.О., Очеретный М.А., Бакун О.И. Полиароматические углеводороды в донных отложениях Каспийского моря // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2023. Т. 165, кн. 2. С. 263–280. doi: 10.26907/2542-064X.2023.2.263-280.

*For citation*: Svetasheva D.R., Tatarnikov V.O., Ocheretny M.A., Bakun O.I. Polyaromatic hydrocarbons in the bottom sediments of the Caspian Sea. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2023, vol. 165, no. 2, pp. 263–280. doi: 10.26907/2542-064X.2023.2.263-280. (In Russian)