

3. Zeygman Yu. V. *Ekspluatatsiya sistem podderzhaniya plastovogo davleniya pri razrabotke neftyanykh mestorozhdeniy* [Operating systems maintain reservoir pressure in the development of oil fields], Ufa, Ufa State Petroleum Technological University Publ. House, 2007. 232 p.
4. Krasnov A. G. *Osnovy innovatsionnoy ekonomiki* [Basics innovation economy], Moscow, Press-servis Publ., 1998. 507 p.
5. Radionova S. P. *Ötsenka investitsionnykh resursov predpriyatiy (innovatsionnyy aspekt)* [Evaluation of investment resources companies (innovative aspect)], Moscow, Alfa Publ., 2001. 207 p.
6. Selyanina Ye. N., Golutvina T. V. *Innovatsionnyy menedzhment*: uchebnoe posobie [Innovation Management], Moscow, 1999. 112 p.
7. Sergeev P. A. *Neftegazovaya promyshlennost Norvegii: ekonomika, nauka, biznes* [Coal Industry of Norway: the economy, science and business], Moscow, INFORMDINAMO Publ., 1997. 199 p.
8. Steshin A. I. *Ötsenka kommercheskoy sostoyatelnosti investitsionnogo proekta* [Evaluation of commercial viability of the investment project], Moscow, Status-Kvo 97 Publ., 2001. 278 p.
9. Vyakhirev R. I. (ed.) *Strategiya razvitiya gazovoy promyshlennosti Rossii* [The strategy of development of the gas industry in Russia], Moscow, Energoatomizdat Publ., 1997. 344 p.
10. Tarasova T. V., et al. *Metody polucheniya i raschet tekhnologicheskikh skhem proizvodstva vodoroda i sintez-gaza* [Methods of preparation and calculation of technological schemes of production of hydrogen and synthesis gas], Ivanovo, Ivanovo State University of Chemistry and Technology Publ. House, 1994. 93 p.
11. Tompson A. A., Striklend A. D. *Strategicheskiy menedzhment. Iskusstvo razrabotki i realizatsii strategii* [Strategic Management. Arts development and implementation of strategies], Moscow, Banki i birzhi Publ., 1998. 576 p.
12. Umergalin T. G., Galiaskarov F. M. *Metody raschetov osnovnogo oborudovaniya neftepererabotki i neftekhimii* [Methods of calculations of the main equipment of oil refining and petrochemical industry], Ufa, Neftegazovoe delo Publ., 2007. 236 p.
13. Fonshteyn N. M. (ed.) *Upravlenie innovatsiyami. Stanovlenie i razvitiye maloy tekhnologicheskoy* [Innovation Management. Formation and development of small technology], Moscow, Academy of National Economy under the Government of Russian Federation Publ. House, 1999. – 248 s.
14. Utkin E. A. *Strategicheskoe planirovanie* [Strategic planning], Moscow, EKMOS Publ., 2000. 440 p.
15. Fatkhudinov P. A. *Innovatsionnyy menedzhment* [Innovation Management], Saint-Petersburg, Piter Publ., 2008, 448 p.
16. Chebotarev V. V. *Raschety osnovnykh tekhnologicheskikh protsessov pri sbore i podgotovke skvazhinnoy produktsii* [The calculation of basic processes in the collection and preparation of well production], Ufa, Neftegazovoe delo Publ., 2007. 408 p.

О СОДЕРЖАНИИ И ГЕНЕЗИСЕ УГЛЕВОДОРОДОВ В КАСПИЙСКОМ МОРЕ

Карыгина Наталья Владимировна, старший научный сотрудник

Каспийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства
414056, Российская Федерация, г. Астрахань, ул. Савушкина, 1
E-mail: kasiy-info@mail.ru

В статье отмечена потенциальная опасность для экосистемы Каспийского моря, связанная с возможным попаданием в морскую среду нефтепродуктов в результате интенсификации освоения нефтяных и газовых месторождений на его шельфе. Обнаруженные в водах и донных отложениях Каспия углеводороды могут иметь как естественное, так и техногенное происхождение. Для оценки степени нефтяного загрязнения компонентов каспийской экосистемы и выявления генезиса углеводородов был применен оптимальный метод исследований, сочетающий флуоресценцию и газовую хроматографию. Установлено, что концентрация углеводородов в каспийских водах разных частей моря была непостоянной и высоко вариабельной. Наиболее высокие показатели были характерны акватории Среднего и Южного Каспия. Экстремальные значения свыше летальной концентрации нефтепродуктов для водных

организмов встречались в этих частях моря соответственно в 13,7 и 10,8 % случаев. Нефтяное загрязнение донных осадков было наиболее выраженным в Северном Каспии, где максимальные значения токсикантов являются стабильно высокими. По основным нефтяным маркерам в составе алканов было выделено несколько районов с похожим распределением углеводородов. Доминирование легкокипящих соединений с максимальными пиками хроматограмм на C_{15} – C_{16} указывало на автохтонный характер происхождения углеводородов в северо-западной и восточной частях моря. Превалирование высокомолекулярных алканов с максимумами на C_{26} – C_{27} и значительное количество нафтено-ароматических соединений свидетельствовали о техногенности углеводородов, обнаруженных в пограничной зоне между Северным и Средним Каспием, а также в районе Дербентской впадины. Смешанный генезис был характерен углеводородам юго-восточной части Среднего Каспия, где существенную роль в их синтезе играли бактерии. Углеводороды загрязненных донных осадков северной части моря в основном имели двойственную природу происхождения – биогенную и терригенную. В грунтах дагестанского побережья в составе алканов было зарегистрировано доминирование четных высококипящих гомологов, имеющих, по-видимому, техногенный генезис.

Ключевые слова: углеводороды, содержание, состав, нефтяное загрязнение, поверхностные воды, донные отложения, алканы, маркеры, автохтонный, техногенный

ABOUT CONTENT AND GENESIS OF HYDROCARBONS IN THE CASPIAN SEA

Karygina Natalya V.

Senior Researcher

Federal State Unitary Enterprise Caspian Fisheries Research Institute

1 Savushkin st., Astrakhan, 414056, Russian Federation

E-mail: kaspiy-info@mail.ru

The article presents potential danger for the ecosystem of the Caspian Sea, which connected with possible hit to marine environment by petrochemical products in the result of intensification of oil and gas fields on its shelf. Uncovered in the waters and bed silt of the Caspian Sea hydrocarbons can have both natural and anthropogenic origin. The optimal method of research, combining fluorescence and gas chromatography has been applied to assess the extent of oil pollution of the Caspian ecosystem components and detection of hydrocarbon Genesis. It is established that the concentration of the hydrocarbons in the waters of different parts of the Caspian Sea was changeable and highly variable. The highest rates were characteristic of the water area of the Middle and southern Caspian, the extreme values over lethal concentration of oil products to aquatic organisms met in these parts of the sea, respectively, in 13,7 and 10,8 % of cases. The oil pollution of bottom sediments was the most expressed in the Northern Caspian where the maximum values of toxicants were stably high. On the main oil markers as part of alkanes were highlighted several areas with a similar distribution of hydrocarbons. The dominance of boiling compounds with maximum peaks chromatograms on C_{15} – C_{16} pointed to the autochthonous origin of hydrocarbons in North-Western and Eastern parts of the sea. The prevalence of high molecular alkanes with maxima on C_{26} – C_{27} and a significant number of naphtheno-aromatic compounds testified about technogenic of hydrocarbons, which were founded in the border zone between the Northern and Middle Caspian sea, and also in the area of Derbent depression. Mixed Genesis was characteristic hydrocarbon the South-Eastern part of the Middle Caspian Sea, where a significant role in their synthesis played bacteria. Hydrocarbons contaminated bottom sediments of the Northern part of the sea basically had a dual nature of origin – biogenous and terrigenous. In the grounds of the Dagestan coast in the composition of alkanes were registered dominance even high-boiling homologues, having apparently anthropogenic Genesis.

Keywords: hydrocarbons, content, composition, oil pollution, superficial water, bed silt, alkanes, markers, autochthonous, anthropogenic

В Каспийском море вследствие активного развития морского нефтегазового комплекса в последние годы все более увеличивается потенциальная опасность для водной экосистемы, связанная как с повышением неотектонической и сейсмической активности дна, так и с возможными рисками попадания в морскую среду нефтепродуктов [7]. Как известно, загрязнение нефтяными углеводородами стало ведущим фактором антропогенного воздействия на морские экосистемы [5]. Интенсификация освоения нефтяных и газовых месторождений на шельфе морей, транспортировка углеводородного сырья морским путем приводят к повышению содержания нефтяных углеводородов (НУВ) в морской среде [15].

Изучение нефтяного загрязнения экосистемы Каспия на современном этапе складывается из оценки загрязнения морской воды и донных отложений. Так как углеводороды (УВ) обычно распространяются одновременно в нескольких сферах, соотношения между которыми меняются в разных районах и сезонах наблюдений.

Ввиду многообразия и сложности состава углеводороды могут иметь как биогенное, так и техногенное происхождение. УВ входят в состав липидной фракции различных организмов (включая фито- и зоопланктон, бентос, микроорганизмы и ихтиофауну), а также воды, взвеси и донных осадков. Кроме биосинтезируемых УВ существуют соединения, входящие в состав нефти и продуктов ее переработки.

Целью исследований являлась оценка степени нефтяного загрязнения водной среды (воды и донных осадков) Каспия и выявление генезиса и степени трансформации обнаруженных углеводородов.

При измерении содержания углеводородов необходимо использовать комплекс современных методов химического анализа, позволяющий определить как массовое содержание углеводородов (продуцированных морской биотой и собственно нефтяных), так и их интегральный состав (характеризующий происхождение и степень трансформации).

Применялось сочетание флуоресцентного метода, рекомендованного в качестве арбитражного МОК/ВМО [16] и отличающегося высокой чувствительностью и экспрессностью, и газохроматографического, позволяющего подтвердить результаты и идентифицировать источники загрязнения [2], согласно нормативным методикам [3, 11–12]. Калибровки проводили с помощью государственного стандартного образца состава нефтепродуктов в гексане (разработчик ООО «Люмекс») и набора н-алканов для хроматографии (от декана до тетраконтана) российских и зарубежных (Япония, Швейцария) производителей. Исследования проводились в российском секторе недропользования Северного Каспия (32 станции) на четырех реперных вековых разрезах, принятых для Среднего и Южного Каспия (г. Махачкала – м. Сагындык, г. Дербент – м. Песчаный, п. Дивичи – м. Кендерли, о. Куринский Камень – о. Огурчинский – 22 станции), а также в восточной и юго-восточной частях моря вне этих разрезов (11 станций). Отбор проб производили в ходе научных экспедиций в 2012–2013 гг. в северной части моря с июня по октябрь, в средней и южной частях – с июня по август. Всего было обработано 148 проб воды и 81 проба донных отложений.

На фоне проведенных ранее (в 2009–2011 гг.) исследований акватории Северного Каспия [6] летом 2012 г. было установлено существенное повы-

шение уровня нефтяного загрязнения его вод и донных отложений. Продолжая исследования на современном этапе (2012–2013 гг.) и включив в их область среднюю и южную части моря, было выявлено, что концентрация УВ в морских водах была непостоянной и варьировала в весьма широких пределах – от десятков до десятков тысяч микрограммов на литр (табл. 1). Результаты анализа по основным параметрам, рекомендованным при обработке данных для оценки состояния загрязненности поверхностных вод и его изменения [13], выявили, что при разнонаправленных изменениях средневзвешенной концентрации в средней и южной частях она достигала чрезвычайно высокого уровня. При этом в 2013 г. в северокаспийских и среднекаспийских водах диапазон сместился в более высокую область значений. Наиболее часто встречающийся интервал значений (НЧВ) (свыше 70 % случаев) для вод Северного Каспия располагался в области 53,1–566,7 мкг/л, для вод Среднего и Южного Каспия – соответственно 74,8–720,5 и 60,9–821,7 мкг/л. Экстремальные значения свыше летальной концентрации ЛК50 для водных организмов, равной 1500 мкг/л [14], наиболее часто встречались в Среднем и Южном Каспии – в 13,7 и 10,5 % проб соответственно.

Таблица 1
Статистические характеристики содержания нефтяных углеводородов в поверхностном горизонте вод и донных отложениях Каспийского моря (данные автора)

Период наблюдений, г.	C_{cc}	Min	Max	НЧВ
Северный Каспий				
воды поверхностного горизонта, мкг/л				
2012	386,7	31,5	10741,9	53,1–385,6
2013	497,2	54,8	19440,0	88,4–566,7
донные осадки, мкг/т				
2012	19,9	2,6	274,4	4,5–23,7
2013	8,9	2,1	204,6	3,1–12,8
Средний Каспий				
воды поверхностного горизонта, мкг/л				
2012	980,0	48,9	8861,2	74,8–720,5
2013	1976,2	72,6	25533,4	123,8–676,0
донные осадки, мкг/т				
2012	22,3	2,0	92,0	4,4–17,9
2013	5,7	2,4	12,6	3,9–10,1
Южный Каспий				
воды поверхностного горизонта, мкг/л				
2012	1480,9	60,9	4734,4	60,9–821,7
2013	380,4	80,9	777,0	126,4–420,1
донные осадки, мкг/т				
2012	5,7	2,6	9,9	4,7–9,0
2013	4,5	3,9	10,1	3,9–5,0

Примечание: C_{cc} – средневзвешенная концентрация по сезону (периоду), Min – минимальная концентрация, Max – максимальная концентрация, НЧВ – наиболее часто встречающийся интервал значений

Показатели нефтяного загрязнения донных отложений при нивелировании различий их гранулометрического состава изменились в менее широком диапазоне. Самым значительным был НЧВ в грунтах Северного Каспия, со-

ставлявший 3,1–23,7 мкг/г сухого грунта, при схожих по величине во всех частях моря средневзвешенных величинах. Отличительной особенностью отложений Северного Каспия был стабильно высокий уровень максимальных значений (в 2012 г. – 274,4 мкг/г; в 2013 г. – 204,6 мкг/г). По сравнению с ними аналогичные показатели Южного Каспия оставались стабильно низкими (9,9–10,1 мкг/г). В средней части моря максимальное содержание УВ в грунтах в 2012 г. было высоким, после чего в 2013 г. значительно снизилось.

Для качественной интерпретации данных с уровнем концентраций УВ в воде свыше 500 мкг/л были вычислены основные маркеры в составе алканов: CPI (carbon petroleum index) в высокомолекулярной области, отношение легких к тяжелым алканам (L/H), индекс биогенности по соотношению C_{15} – C_{17} , сумма низкокипящих ($\Sigma(C_{12}–C_{22})$), бактериальных ($\Sigma(C_{20}–C_{24})$), высококипящих алканов ($\Sigma(C_{23}–C_{36})$). Было выделено несколько районов с похожим распределением углеводородов, с высоким коэффициентом корреляционной связи (0,6–0,8) их компонентного состава. В таблице 2 приведены параметры углеводородов, типичные для каждого района, а также особенности конфигурации хроматограмм – максимальный пик, расположение нафтено-ароматического горба (unresolved background envelope).

Таблица 2
Параметры состава углеводородов в морских водах

Район	CPI($C_{23}–C_{36}$)	L/H	$(C_{15}+C_{17})/2C_{16}$	C_{\max}	горб	$\Sigma(C_{12}–C_{22}), \%$	$\Sigma(C_{20}–C_{24}), \%$	$\Sigma(C_{23}–C_{36}), \%$
Северный Каспий								
западной волжской струи	1,05	1,69	0,04	C_{15}	$C_{28}–C_{35}$	66,7	24,1	33,5
центральный приглубый	0,80	1,96	0,88	C_{18} и C_{28}	$C_{26}–C_{31}$	77,8	38,9	35,3
мористее п-ва Мангышлак	1,17	0,19	1,22	C_{26}	$C_{26}–C_{36}$	16,9	13,2	83,1
Средний Каспий								
мористее Казахского залива	1,04	2,24	0,26	C_{16}	отс.	72,3	14,7	27,8
юго-восточный	0,96	1,45	1,73	C_{19} и C_{26}	$C_{23}–C_{35}$	60,2	13,7	39,5
центральный и северо-восточный	1,06	0,20	1,90	C_{27}	$C_{23}–C_{35}$	15,0	15,6	61,4
Южный Каспий								
западный	1,13	0,55	2,03	C_{22} и C_{29}	отс.	31,8	22,1	62,4
восточный	0,57	0,65	1,23	C_{26}	$C_{24}–C_{36}$	37,1	11,6	47,7

Если индекс нечетности в большей части районов был близким к единице, свидетельствуя о монотонности распределения и нефтяной природе [8], то соотношение лёгких и тяжелых фракций было весьма непостоянным. Коэффициент биогенности, в основном, оставался невысоким, к тому же в большинстве случаев присутствовали соединения ароматического ряда.

Для района, испытывающего влияние западной волжской струи, и зоны мористее Казахского залива было свойственно превалирование легкокипящих алканов с максимумом на C_{15} – C_{16} , с долей этих соединений 66,7 и 72,3 % соответственно. Подобная конфигурация хроматограмм указывала на биогенный, автохтонный, характер УВ [9].

Совершенно иным было распределение алканов в граничном районе между Северным и Средним Каспием, а также в центральной части моря в районе Дербентской впадины. Здесь безоговорочно доминировали ($L/H = 0,19$ – $0,20$) высококипящие углеводороды с максимумом C_{26} – C_{27} . Нафтено-ароматический горб был значительным по величине, что в совокупности определяло техногенный характер загрязнения.

В центральном приглубом районе Северного Каспия и на юго-востоке Среднего Каспия в спектре УВ при существенной доле бактериальных алканов (до 39 %) наблюдалось бимодальное распределение. Так как доминировали как сравнительно легкие соединения (первый максимум – C_{18} – C_{19}), так и высокомолекулярные (второй максимум – C_{26} – C_{28}), что при CPI около единицы могло являться продуктом синтеза бактерий путем ресинтеза короткоцепочных соединений [10].

В южнокаспийских водах однозначный вывод о происхождении углеводородов сделать было затруднительно. Так как несмотря на значительную долю тяжелых фракций, существенное количество составляли четные гомологи и изо-структуры в виде дополнительных пиков значительной интенсивности. По-видимому, нефтяное загрязнение носило в этой части моря хронический характер, и УВ постоянно подвергались трансформации.

В каспийских донных отложениях с высоким уровнем загрязненности (при концентрации нефтепродуктов свыше 100 мкг/г сухого грунта), представленных в основном тонкодисперсными осадками, спектр алканов включал гомологи от C_{13} до C_{36} и характеризовался, как правило, бимодальным их распределением. В районах Северного Каспия, приуроченных к о. Укатный в восточной части предустьевого пространства р. Волги и о. Чистая Банка в его западной части, являющихся областями аллохтонного питания осадков органическим веществом [4], в составе НУВ кроме низкомолекулярных максимумов C_{17} – C_{19} , фиксировались высокомолекулярные максимумы C_{25} – C_{26} при индексе нечетности 1,04–1,1 (рис.). Подобная картина распределения углеводородов указывала на присутствие терригенных и биогенных компонентов.

В грунтах на траверзе г. Махачкала в средней части моря в спектре алканов доминанта была смешена в сторону высокомолекулярных соединений ($L/H = 0,54$), в особенности четных гомологов ($CPI = 0,79$), практически полностью отсутствовал нафтено-ароматический горб. Существует точка зрения относительно генезиса углеводородов, в соответствии с которой предполагается, что высокомолекулярные углеводороды с четным количеством атомов углерода имеют техногенное происхождение и не синтезируются биотой [1]. Кроме того, в грунтах данного района моря, по-видимому, сложились восстановительные условия, способствовавшие захоронению, а не биотрансформации нефтепродуктов.



Рис. Распределение алканов, выделенных из донных отложений

В результате проведенных исследований определен высокий уровень нефтяной загрязненности морских вод Каспия, в особенности его средней и южной частей. Накопление углеводородов в донных отложениях протекало менее активно, за исключением тех районов, где гидрологические условия и литологический тип обуславливают усиление аккумуляции токсикантов.

Согласно маркерам в загрязненных районах, при схожести таких параметров, как индекс нечетности и показатель биогенности, выделено несколько различных типов состава УВ по специфиичности конфигурации хроматограмм. Наряду с соединениями сугубо автохтонного или техногенного происхождения, в загрязненных районах Среднего и Северного Каспия отмечено присутствие углеводородов смешанного генезиса – автохтонно-аллохтонного. Нефтяное загрязнение Южного Каспия носило хронический характер, состав углеводородов был отличным от остальных частей моря и указывал на подверженность биодеградационным изменениям различной степени. В формировании загрязнения осадков участвовали как биогенные, так и терригенные факторы. Имелись случаи ослабления трансформации нефтепродуктов под действием бактериальных и бентосных сообществ, приводящие к захоронению поступающих токсикантов.

Список литературы

1. Берлин Ю. М. Нормальные алканы и изопренOIDные углеводороды в донных осадках Карского моря / Ю. М. Берлин, З. И. Верховская, А. В. Егоров // Океанология. – 1999. – Т. 39, № 2. – С. 228–232.
2. Гладилович Д. Б. Флуориметрический метод контроля содержания нефтепродуктов в водах / Д. Б. Гладилович // Партнеры и конкуренты. – 2001. – № 12. – С. 11–15.
3. ГОСТ Р 52406–2005. Вода. Определение нефтепродуктов методом газовой хроматографии. – Введен 2005–20–12. – Москва : Стандартинформ, 2005 – 27с.
4. Дегтярёва Л. В. Влияние факторов среды на межгодовую динамику содержания органического углерода в донных отложениях Северного Каспия / Л. В. Дегтярёва // Вестник Астраханского Государственного Технического Университета. Серия: Рыбное хозяйство. – 2013. – № 2. – С. 35–41.

5. Израэль Ю. А. Современное состояние экосистем морей Российской Федерации / Ю. А. Израэль, А. В. Цыбань, Г. В. Панов, Г. П. Колобова, А. С. Куликов // Метеорология и гидрология. – 1993. – № 9. – С. 7–21.
6. Карыгина Н. В. Нефтяное загрязнение морской среды Северного Каспия на современном этапе развития нефтегазового комплекса / Н. В. Карыгина // Проблемы сохранения экосистемы Каспия в условиях освоения нефтегазовых месторождений : материалы V научно-практической международной конференции (26–27 сентября 2013 г., Астрахань). – Астрахань : Каспийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства, 2013. – С. 94–97.
7. Катунин Д. Н. Ожидаемые последствия добычи углеводородов в Северном Каспии для гидробионтов / Д. Н., Катунин, С. И. Седов, Э. Р. Казанкова и другие // Проблемы сохранения экосистемы Каспия в условиях освоения нефтегазовых месторождений : материалы IV научно-практической международной конференции (11–13 октября 2011 г., Астрахань). – Астрахань : Каспийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства, 2011. – С. 113–120.
8. Немировская И. А. Генезис углеводородов во взвеси и в донных осадках северного шельфа Каспийского моря / И. А. Немировская, В. Ф. Бреховских // Океанология. – 2000. – Т. 48, № 1. – С. 48–58.
9. Немировская И. А. Состав алифатических углеводородов донных осадков Балтийского моря / И. А. Немировская, С. А. Зарецкис // Океанология. – 2001. – Т. 41, № 1. – С. 53–60.
10. Немировская И. А. Углеводороды в океане (снег-лед-вода-взвесь-донные осадки) / И. А. Немировская – Москва : Научный мир, 2004. – С. 24–25.
11. ПНД Ф 14.1:2:4.128-98. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природной, питьевой и сточной воды флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02». – Утвержден Заместителем Председателя Государственного комитета РФ по охране окружающей среды. – Москва : ООО "Люмекс", 2012. – 18 с.
12. 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". – Утвержден Центром экологического контроля и анализа, 18.03.2003. – Москва, 2012. – 14 с.
13. Р 52.24.557-96. Оценка состояния загрязненности поверхностных вод в регионах освоения нефтяных и газовых месторождений и влияния на них данного вида антропогенного воздействия. – Утверждены Федеральной службой по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды. – Москва : Росгидромет, 1996. – 25 с.
14. Токсикозы рыб с основами патологии. Справочная книга / сост. : Н. М. Аршаница, М. А. Перевозников. – Санкт-Петербург : Государственный научно-исследовательский институт озерного и речного рыбного хозяйства, 2006. – С. 149–155.
15. Etkin D. C. Estimates of oil entering the marine environment in the past decade: GESAMP Working Group 32 Project / D. C. Etkin, P. Wells, M. Nayke, J. Campbell // Proceedings of the 21 st AMOP. – Environment Canada, 1998. – Pp. 903–910.
16. UNEP/IOC/IAEA, 1992. Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. Reference methods for marine pollution studies № 20. – UNEP, 75 p.

References

1. Berlin Yu. M., Verkhovskaya Z. I., Yegorov A. V. Normalnye alkany i izoprenoidnye uglevodorody v donnykh osadkakh Karskogo morya [The normal alkanes and isoprenoid hydrocarbons in bottom sediments of the Kara Sea]. *Okeanologiya* [Oceanology], 1999, vol. 39, no. 2, pp. 228–232.
2. Gladilovich D. B. Fluorimetricheskiy metod kontrolya soderzhaniya nefteproduktov v vodakh [Fluoristic control method oil content in waters]. *Partnery i konkurenty* [Partners and Competitors], 2001, no. 12, pp. 11–15.
3. GOST R 52406–2005. Water. Determination of oil by gas chromatography. Introduced 2005–20–12. Moscow, Standartinform Publ., 2005. 27 p.
4. Degtyareva L. V. Vliyanie faktorov sredy na mezhgodovuyu dinamiku soderzhaniya organicheskogo ugleroda v donnykh otlozheniyakh Cevernogo Kaspiya [Impact of environmental factors on interannual dynamics of organic carbon content in sediments of the North Caspian]. *Vestnik Astrakhanского Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta. Seriya: Rybnoe khozyaystvo* [Bulletin of the Astrakhan State Technical University. Series: Fisheries], 2013, no. 2, pp. 35–41.

5. Izrael Yu. A., Tsyban A. V., Panov G. V., Kolobova G. P., Kulikov A. S. Sovremennoe sostoyanie ekosistem morey Rossiyskoy Federatsii [Modern ecosystems seas of the Russian Federation]. *Meteorologiya i gidrologiya* [Meteorology and hydrology], 1993, no. 9, pp. 7–21.
6. Karygina N. V. Neftyanoe zagryaznenie morskoy sredy Severnogo Kaspiya na sovremennom etape razvitiya neftegazovogo kompleksa [Oil pollution of the marine environment of the North Caspian Sea at the present stage of development of oil and gas]. *Problemy sokhraneniya ekosistemy Kaspiya v usloviyah osvoeniya neftegazovykh mestorozhdeniy : materialy V nauchno-prakticheskoy mezhdunarodnoy konferentsii (26–27 sentyabrya 2013 g., Astrakhan)* [Problems of preservation of the ecosystem of the Caspian Sea in terms of oil and gas fields. Proceedings of the V Scientific International Conference (26–27 September 2013, Astrakhan)], Astrakhan, Federal State Unitary Enterprise Caspian Fisheries Research Institute Publ. House, 2013, pp. 94–97.
7. Katunin D. N., Sedov S. I., Kazankova E. R., et al. Ozhidaemye posledstviya dobuchi uglevodorodov v Severnom Kaspii dlya gidrobiontov [The expected impacts of hydrocarbon production in the North Caspian to aquatic]. *Problemy sokhraneniya ekosistemy Kaspiya v usloviyah osvoeniya neftegazovykh mestorozhdeniy : materialy IV nauchno-prakticheskoy mezhdunarodnoy konferentsii (11–13 oktyabrya 2011 g., Astrakhan)* [Problems of preservation of the ecosystem of the Caspian Sea in terms of oil and gas fields: materials IV international scientific-Practical conference (11–13 October 2011, Astrakhan)], Astrakhan, Federal State Unitary Enterprise Caspian Fisheries Research Institute Publ. House, 2011, pp. 113–120.
8. Nemirovskaya I. A., Brekhovskikh V. F. *Genezis uglevodorodov vo vzvesi i v domnykh osadkakh severnogo shelfa Kaspiyskogo morya* [Genesis of hydrocarbons in the slurry and in the bottom sediments of the northern Caspian Sea]. *Okeanologiya* [Oceanology], 2000, vol. 48, no. 1, pp. 48–58.
9. Nemirovskaya I. A., Zaretskas S. A. Sostav alifaticheskikh uglevodorodov domnykh osadkov Baltiyskogo morya [Composition of aliphatic hydrocarbons bottom sediments of the Baltic Sea]. *Okeanologiya* [Oceanology], 2001, vol. 41, no. 1, pp. 53–60.
10. Nemirovskaya I. A. *Uglevodorody v okeane (sneg-led-voda-vzves-domnye osadki)* [Hydrocarbons in the ocean (snow-ice-water-slurry-bottom sediments)], Moscow, Nauchnyy mir Publ., 2004, pp. 24–25.
11. PND F 14.1: 2: 4.128-98. Quantitative chemical analysis of water. Methods of measurement of the mass concentration of oil products in samples of natural, drinking and waste water fluorimetric method of liquid analyzer "Fluorat-02". Approved by the Deputy Chairman of the Russian Federation State Committee for Environmental Protection. Moscow, OOO "Lumex" Publ., 2012. 18 p.
12. PND F 16.1: 2.21-98. Quantitative chemical analysis of soils. Methods of measurement of mass fraction of oil in the ground and soil samples by fluorimetric method using liquid analyzer "Fluorat-02". Approved by the Centre for Environmental Control and Analysis, 18.03.2003. Moscow, 2012. 14 p.
13. P 52.24.557-96. Assessment of the state of pollution of surface waters in the region to develop oil and gas fields and their influence on this type of human impact. Approved by the Federal Service for Hydrometeorology and Environmental Monitoring. Moscow, RosHydromet Publ., 1996. 25 p.
14. Arshantsa N. M., Perevoznikov M. A. *Toksikozy ryb s osnovami patologii* [Toxicoses fish with the basics of pathology], Saint-Petersburg, State Research Institute of Lake and River Fisheries Publ. House, 2006, pp. 149–155.
15. Etkin D. C., Wells P., Nayke M., Campbell J. Estimates of oil entering the marine environment in the past decade: GESAMP Working Group 32 Project. *Proceedings of the 21 st AMOP*, Environment Canada, 1998, pp. 903–910.
16. UNEP/IOC/IAEA, 1992. *Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. Referens methods for marine pollution studies № 20*, UNEP, 75 p.