УДК 551.464.34

А. С. РОМАНОВ, Н. А. ОРЕХОВА, О. Г. ИГНАТЬЕВА,
С. К. КОНОВАЛОВ, Е. И. ОВСЯНЫЙ

ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДОННЫХ ОСАДКОВ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ НА ПРИМЕРЕ БУХТ СЕВАСТОПОЛЯ (ЧЁРНОЕ МОРЕ)

Приведены физико-химические характеристики верхнего (0 – 5 см) слоя донных осадков Севастопольской и Казачьей бухт (Чёрное море), с оценкой уровня загрязнения тяжёлыми металлами. Рассмотрена способность донных осадков с различными физико-химическими параметрами концентрировать тяжёлые металлы, а также железо, марганец, стронций и мышьяк.

Зонами устойчивого загрязнения морских экосистем являются области схождения разнородных водных масс, структурных течений, квазистационарных круговоротов, акватории бухт и эстуариев [5]. В свою очередь, в бухтах и эстуариях загрязняющие вещества также распределяются неравномерно, образуя зоны повышенных уровней загрязнения: в эвфотическом слое, фронтальных зонах и поверхностном слое донных осадков [6]. Одними из основных загрязняющих веществ морской среды, по оценкам Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), являются тяжёлые металлы. Большинство из них биохимически активны, не подвержены биодеградации, обладают высокой токсичностью и способностью к накоплению. Повышенное содержание микроэлементов в воде и донных отложениях создает угрозу аномального развития не только для отдельных особей, но и для целых популяций. Опасность накопления тяжёлых металлов в донных осадках, особенно в верхнем слое, обуславливается возникновением устойчивых техногенных аномалий с соответствующими им ареалами экологического риска для бентосных сообществ и районами вероятного вторичного загрязнения [1, 9].

Целью данной работы было определение ряда металлов (As, Ti, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, V, Sr, Fe, Mn), оценка уровня загрязнения верхнего слоя осадков металлами, определение физико-химических характеристик (гранулометрический состав, Сорг, $CaCO_3$), а также изучение влияния физико-химических параметров на содержание металлов в донных осадках на примере Севастопольской и Казачьей бухт (Чёрное море).

Материал и методы. Отбор проб донных отложений проводился в Севастопольской бухте (35 проб) и бухте Казачьей (15 проб) в течение 2002 – 2003 гг. Пробы отбирали с помощью дночерпателя Петерсона площадью захвата 0,038 м^2. Отбор верхнего слоя осадка толщиной 0 – 5 см проводился из центральной части колонки грунта, которая не соприкасалась со стенками трубки. Для изучения характеристик донных отложений применялись методы гранулометрического и химического анализов: гранулометрический анализ производился ситовым методом разделения грунта на фракции без промывки водой (сухое рассеивание) с использованием набора сит с размером ячейки 5; 2; 1; 0,5; 0,25; 0,1 и 0,05 мм [3]; органический углерод определялся методом Тюрина, после окисления хромово-сернокислой смесью по модификации Орлова [7]; окислительно-восстановительный потенциал и pH осадков измерялись по методике Шишкиной [13]; содержание $CaCO_3$ определялось газометрическим методом [11]; содержание тяжёлых металлов определялось рентгено-флуоресцентным методом с использованием прибора "Спектроскан – G" [4].

Результаты и обсуждение. Для оценки загрязнения осадков севастопольских бухт тяжёлыми металлами нами были рассчитаны отношения концентраций в донных осадках микроэлементов к макроэлементам (Me/Fe и Me/Mn) по общепринятой методике [12]. Полученные значения отнесли к соответствующим отношениям для верхнего слоя современных глубоководных осадков Чёрного моря [2], в результате чего получили коэффициент К, который характеризуют превышение содержания каждого металла в дон-

© А. С. Романов, Н. А. Орехова, О. Г. Игнатьева, С. К. Коновалов, Е. И. Овсяный, 2007

ных осадках бухт по сравнению с его содержанием в донных отложениях открытой части моря (табл. 1).

Таблица 1. Коэффициенты превышения содержания металлов в донных осадках севастопольских бухт, по сравнению с их содержанием в современных глубоководных осадках Чёрного моря
Table 1. The exceeding coefficients of metals content in Sevastopol bays bottom sediments in comparison with their content in deep-water sediments of the Black Sea

Бухты	Коэффициент превышения, К											
	Cu/Fe	Cu/Mn	Ni/Fe	Ni/Mn	Co/Fe	Co/Mn	Cr/Fe	Cr/Mn	V/Fe	V/Mn	Ti/Fe	Ti/Mn
Севастопольская	1,5	2,0	0,8	1,1	1,3	1,6	1,9	1,5	0,7	0,9	1,7	2,2
Казачья	1,3	2,1	1,1	1,6	2,9	3,6	4,7	5,8	0,5	0,8	3,1	3,9

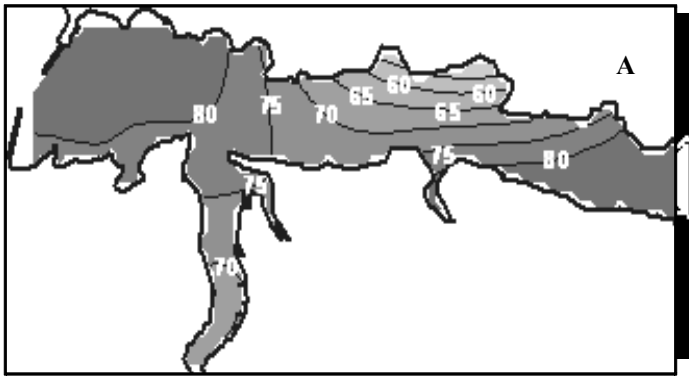
В бухте Казачьей концентрации ванадия, а в Севастопольской – ванадия и никеля не превышают природного фона. Остальные металлы содержались в концентрациях, значительно превышающих природные, что свидетельствует об их антропогенном происхождении. Таким образом, по большинству металлов обе бухты можно характеризовать как загрязнённые. При этом можно предположить, что физико-химические характеристики осадков влияют на интенсивность накопления и распределение металлов по акватории бухт. Влияние природных физико-химических характеристик осадков на концентрирование или отторжение загрязняющих веществ представляются авторам весьма значительным и существенным, поскольку от него зависит пространственное распределение микроэлементов в поверхностном слое донных осадков, а значит, и определение зон повышенного экологического риска. Поэтому следующим этапом работы было исследование стандартных физико-химических характеристик (гранулометрический состав, $C_{орг}$, $CaCO_3$) донных осадков и выявление связей между ними и содержанием микроэлементов в донных осадках бухт.

Алеврито-пелитовые осадки преобладают в донных осадках обеих бухт (рис. 1). Исследования гранулометрического состава осадков позволили сделать вывод о том, что площадь осадков, занятая илистой фракцией, в Севастопольской бухте больше, чем в бухте Казачьей.

Для тонкодисперсных осадков характерно повышенное содержание органического углерода [5], что подтверждается нашими данными (рис. 2). Площадь и доля осадков с высоким содержанием органического углерода в Севастопольской бухте больше, чем в бухте Казачьей. Эта фракция метастабильна и физически более подвижна, по сравнению с карбонатными минералами; при изменении гидродинамических условий она может переходить в виде взвеси в воду, являясь источником загрязнения. Кроме того, повышенные концентрации органического углерода приводят к понижению содержания неорганического углерода и водородного показателя и, как следствие, к изменению окислительно-восстановительного потенциала, что приводит к высвобождению металлов из донных осадков в водную среду [6].

На рис. 3 представлено распределение $CaCO_3$ в поверхностном слое донных осадков бухт. В Севастопольской бухте доля осадков, богатых карбонатами, ничтожно мала. В Казачьей бухте такие осадки занимают значительную часть площади и представлены в основном крупной, местами заиленной ракушей. Площади высоких концентраций карбонатов совпадают с площадями, характеризующимися понижением содержания в донных отложениях илистой фракции и органического углерода.

Для выявления связей содержания металлов в донных осадках с их физико-химическими особенностями использовали статистические методы анализа.



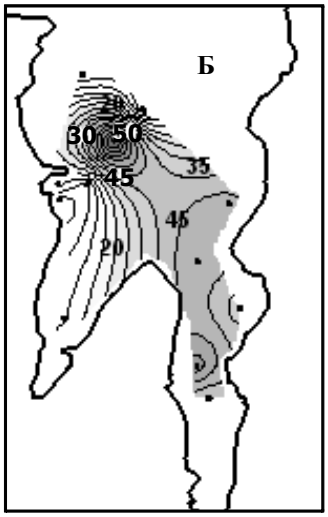
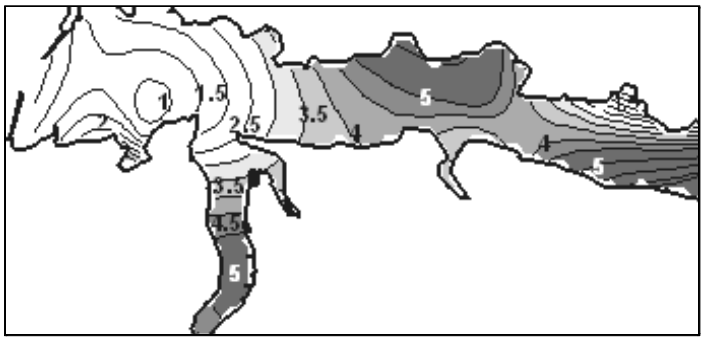


Рисунок 1. Распределение илистой фракции в донных осадках Севастопольской (А) и Казачьей бухт (Б)
Figure 1. The distribution of clay in bottom sediments of the Sevastopol (А) and the Kazachya (Б) bays



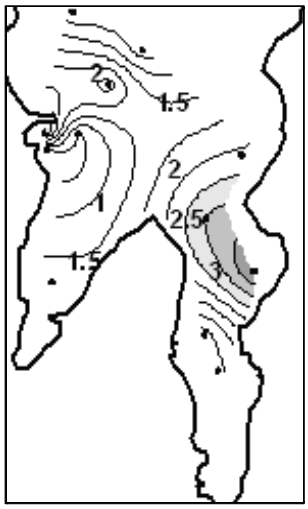
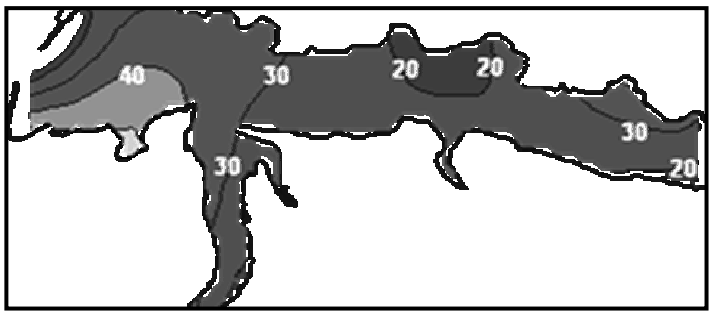


Рисунок 2. Распределение органического углерода в донных отложениях Севастопольской (А) и Казачьей (Б) бухт
Figure 2. The distribution of the organic carbon in bottom sediments of the Sevastopol (А) and Kazachya (Б) bays



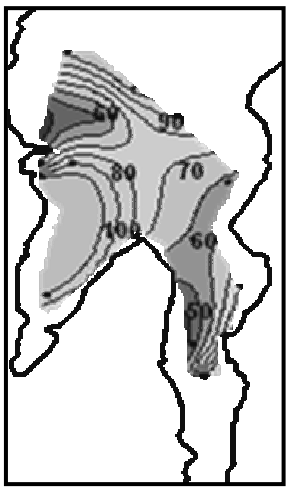


Рисунок 3 Распределение карбоната кальция в донных отложениях Севастопольской (А) и Казачьей (Б) бухт
Figure 3. The distribution of the calcium carbonate in bottom sediments of the Sevastopol (А) and Kazachya (Б) bays

На рис. 4 приведены коэффициенты корреляции содержания металлов с содержанием мелкодисперсной фракции, органического углерода и карбоната кальция в донных отложениях.

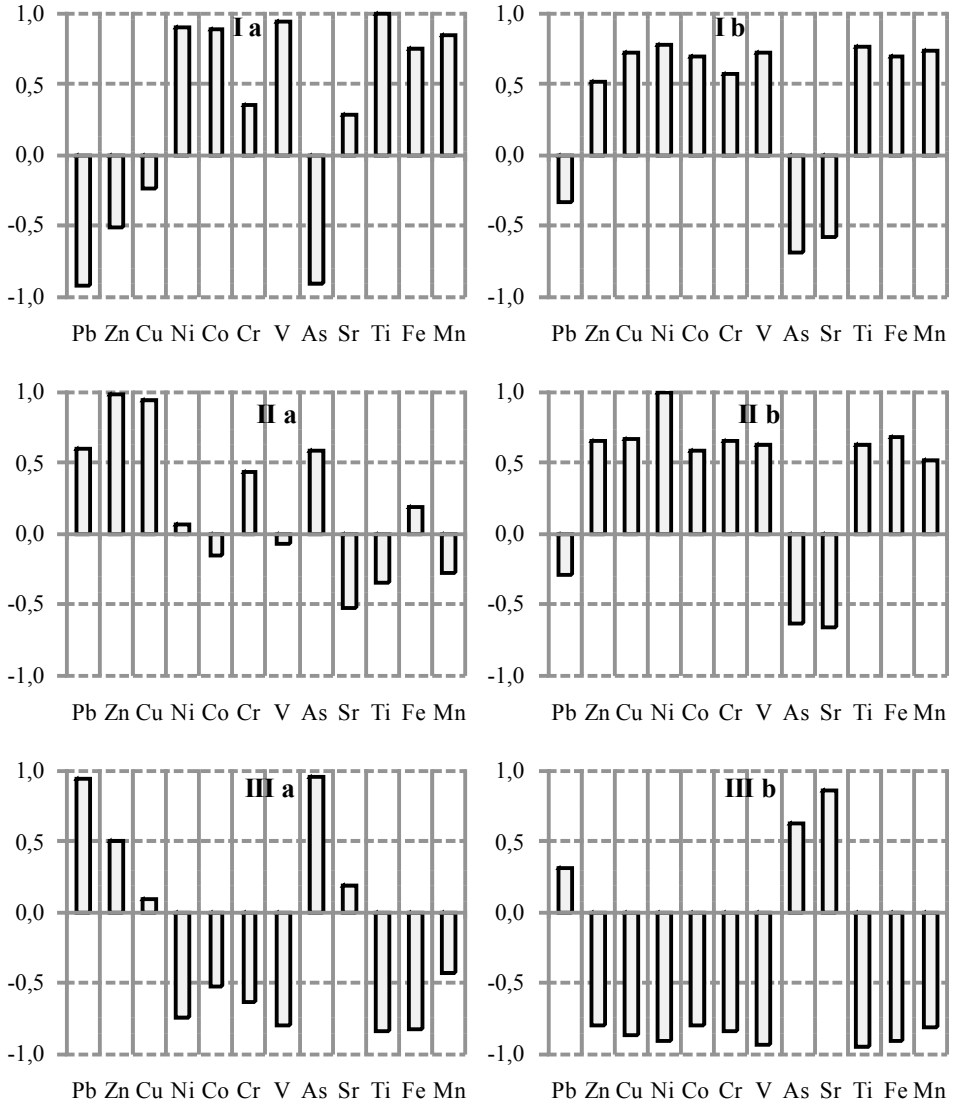


Рисунок 4 Коэффициенты корреляции физико-химических параметров (I – илистая фракция, II – Сорг, III – $CaCO_3$) донных осадков Севастопольской (А) и Казачьей (Б) бухт с содержанием в них металлов
Figure 4. The correlation coefficients of the physico-chemical characteristics (I – clay, II – Corg, III – $CaCO_3$) with the metals content in bottom sediments of the Sevastopol (a) and Kazachya (b) bays

Тонкодисперсные осадки, характеризующиеся высокой сорбционной способностью, контролируют распределение таких металлов, как никель, кобальт, ванадий, титан, железо и марганец в Севастопольской бухте, а в бухте Казачьей ещё и цинк, медь и хром (рис. 4 – Ia, Ib). Распределение повышенных концентраций свинца, цинка, меди, мышьяка для Севастопольской бухты (рис. 4 – IIa) и цинка, меди, никеля, кобальта, хрома,

ванадия, титана, железа, марганца в бухте Казачьей (рис. 4 – IIb) регулируется повышенным содержанием органического углерода в донных осадках. Это связано с тем, что большинство из изучаемых металлов способны образовывать металлорганические соединения, например, соли гуминовых кислот. Кроме того, донные осадки, обогащённые органическим углеродом, как правило, обводнённые и мелкодисперсные, следовательно, обладают высокой сорбционной ёмкостью. Содержание мышьяка, свинца и железа коррелирует с распределением карбоната кальция в донных отложениях Севастопольской бухты (рис. 4 – IIIa), а мышьяка и стронция – в осадках бухты Казачьей (рис. 4 – IIIb). Авторы полагают, что стронций и мышьяк, будучи двухвалентными и имеющими ионные радиусы, близкие к ионному радиусу кальция, замещают его в кристаллической решётке карбонатов. Распределение концентраций никеля и свинца в Севастопольской и Казачьей бухтах не совпадает, что связано как с индивидуальными характеристиками донных осадков, так и с источниками поступления этих металлов.

Выводы. 1. Полученные результаты свидетельствуют о том, что абсолютные значения концентраций металлов изменяются в очень широких диапазонах и зоны повышенных концентраций не всегда определяются близостью к источнику загрязнения, в результате чего весьма сложно определить уровень загрязнения, и связанную с ним величину фактора риска для биологических сообществ. Концентрации Cu, Co, Cr, V, Ti превышают их естественно-природное содержание во всех исследованных районах, а никеля – в бухте Казачья, что указывает на наличие источников антропогенного загрязнения, характеризующихся различными количественным и качественным составом, дискретностью поступления и местоположением. **2.** Установлено, что физико-химические характеристики осадков влияют на распределение и накопление металлов: тонкодисперсные осадки накапливают Ni, Co, V, Ti, Fe, Mn; органический углерод контролирует распределение Zn и Cu; карбонатные минералы концентрируют Sr и As. **3.** В условиях продолжающегося антропогенного воздействия на севастопольские бухты, площади донных осадков с повышенным содержанием илистой фракции и органического углерода будут увеличиваться. Техногенное воздействие на эти акватории, безусловно, увеличит существующее превышение природного фона тяжёлых металлов и микроэлементов. Учитывая особенности процессов переноса и концентрирования микроэлементов под влиянием физико-химических свойств донных осадков, возможно не только увеличение концентраций микроэлементов, расширение площадей с их повышенным содержанием, но и возникновение таких районов не в непосредственной близости к источнику загрязнения, а в районах расположения донных осадков с соответствующими физико-химическими характеристиками.

Работа выполнялась при поддержке INTAS (проект-01-788).

1. *Виноградова Н. Н.* Донные отложения Сенежского водохранилища и их влияние на его экологическое состояние // Водные ресурсы. – 2001 – **28**, № 1 – С. 82 – 87.
2. *Волков И. И.* Химические элементы в толще глубоководных осадков Чёрного моря // Исследования по химии моря: Тр. ин-та океанологии им. П. П. Ширшова – М.: Наука, 1973. – **63 –** С. 148 – 171.
3. *ГОСТ 12536-79.* Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава. Введ. 01. 01. 1979. – 20 с.
4. *Методика* выполнения измерений массовой доли металлов и оксидов металлов в порошковых пробах почв методом рентгенофлуоресцентного анализа. М049-П/02. – С-Пб.: ООО «НПО «Спектрон» Свидетельство № 2420/53-2002 – 2002. – 16 с.
5. *Миронов О. Г., Кирюхина Л. Н., Дивавин И. А.* Санитарно-биологические исследования в Чёрном море – С-Пб: Гидрометеоиздат. – 1992. – 115 с.
6. *Митропольский А. Ю., Безбородов А. А., Овсяный Е. И.* Геохимия Чёрного моря. - Киев: Наук. думка, 1982. – 144 с.
7. *Орлов Д. С., Гришина Л. А.* Практикум по химии гумуса. – М.: Изд-во МГУ, 1981. – 272 с.

8. *Осадчая Т. С., Алёмов С. В., Шадрина Т. В.* Экологическое качество донных осадков Севастопольской бухты: ретроспектива и современное состояние // Экология моря – 2004 – Вып. 66. – С. 82-87.
9. *Павлова Е. В., Овсяный Е. И., Гордина А. Д.* Современное состояние и тенденции изменения экосистемы Севастопольской бухты / Акватория и берега Севастополя: экосистемные процессы и услуги обществу. – Севастополь: Аквавита, 1999. – С. 70-94.
10. *Романкевич Е. А.* Органическое вещество донных осадков к востоку от Японии и его влияние на окислительно-восстановительные процессы // Биогеохимия диагенеза осадков океана. – М.: Наука, 1976. – С. 5 – 19.
11. *Соколов В. С., Соколова Е. Г.* Простой газометрический метод определения $CaCO_3$ в экспедиционных условиях // Химический анализ морских осадков. – М.: Наука, 1980. – С. 42 – 46.
12. *Тарновский А. А.* Геохимия донных отложений современных озер – Л.: Изд-во ЛГУ, 1980. – 165 с.
13. *Шишкина О. В.* Определение окислительно-восстановительного потенциала и pH морских осадков // Методы исследования органического в океане. М.: Наука, 1980. – С. 304 – 310.

Морской гидрофизический институт,
г. Севастополь
Получено 25.03.2007

A. S. ROMANOV, N. A. OREKHOVA, O. G. IGNATYEVA,
S. K. KONOVALOV, E. I. OVSYANY

INFLUENCE OF PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE BOTTOM SEDIMENTS ON THE TRACE ELEMENTS' DISTRIBUTION BY THE EXAMPLE OF SEVASTOPOL BAYS (BLACK SEA)

Summary

Physico-chemical characteristics of bottom sediments upper layer (0-5 cm) of the Sevastopol and Kazachya bays (Black Sea) are given. The pollution load of some trace metals is estimated. The ability of the bottom sediments on accumulation of the trace metals and iron, manganese, strontium, arsenic is considered.