

УДК 551.465 (262.5)

Е.А.Котельянец, Е.И.Овсяный, Н.А.Орехова, С.К.Коновалов

Морской гидрофизический институт НАН Украины, г.Севастополь

ВЛИЯНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ШЕЛЬФОВОЙ ЗОНЫ УКРАИНЫ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

По результатам экспедиций 2004 – 2012 гг. в акваториях Севастопольской, Балаклавской бухт, Феодосийского залива и Керченского пролива получено представление об уровне содержания микроэлементов (*As, Ti, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, V, Sr, Fe, Mn*) в прибрежных районах шельфовой зоны Украины. Анализ полученных результатов позволил выделить зоны повышенного содержания данных микроэлементов в исследуемых акваториях.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: *Севастопольская и Балаклавская бухты, Феодосийский залив, Керченский пролив, тяжелые металлы, донные отложения, загрязнение.*

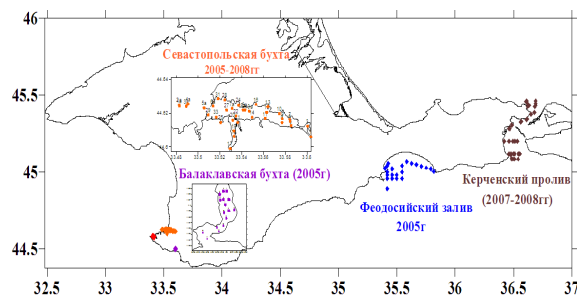
Важной проблемой, возникающей при исследовании антропогенного загрязнения черноморского шельфа, является изучение физико-химических характеристик донных отложений и их влияние на распределение тяжелых металлов [1].

В данной работе получено представление о влиянии основных геохимических и географических особенностей распределения и уровня содержания исследуемых микроэлементов (*As, Ti, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, V, Sr, Fe, Mn*) в прибрежных районах шельфовой зоны Украины на основе анализа экспериментальных данных.

Анализировались данные по результатам экспедиционных исследований с 2004 – 2012 гг. в акваториях Севастопольской, Балаклавской бухт, а также Феодосийского залива и Керченского пролива (рис.1).

Содержание и распределение тяжелых металлов в донных осадках зависит от ряда факторов. К ним относятся, прежде всего, физико-географические и геохимические свойства акватории, уровень антропогенной нагрузки, характер и распределение источников загрязнения, а также океанографические свойства акватории [2].

Исследовано влияние гранулометрического состава осадков, содержания органического углерода и карбоната кальция на особенности пространственного распределения тяжелых металлов в донных отложениях исследуемых



акваториях. Коэффициенты корреляции тяжелых металлов с органическим углеродом были рассчитаны для всех исследуемых акваторий,

Рис.1. Районы работ и распределение станций отбора проб донных отложений.

© Е.А.Котельянец, Е.И.Овсяный, Н.А.Орехова, С.К.Коновалов, 2013

с неорганическим углеродом только по Севастопольской бухте, а с гранулометрическим составом в Севастопольской бухте и Керченском проливе.

Материалы и методы исследования. Пробы отбирались пробоотборником ДТ-0,025 из верхнего 5 см слоя центральной части, при этом проба не контактировала со стенками пробоотборника. Образец тщательно перемешивали фарфоровой ложкой, освобождали от макровключений (камни, ракушки, водоросли и пр.) и помещали в полипропиленовые пробирки. После доставки в лабораторию до анализа пробы хранили в морозильной камере при температуре – 10 °С.

Подготовка к определению металлов и измерению их содержания состояла из последовательных операций по высушиванию части пробы (5 – 10 г) до постоянного веса, измельчению и просеиванию через нейлоновое сито 0,071 мм.

Содержание металлов *As, Cr, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, V, Sr* (мг/кг) и оксидов металлов *TiO₂, MnO, Fe₂O₃* в донных отложениях определялось методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) с применением спектрометра «Спектроскан Макс-G» фирмы «Спектрон» (Россия) [3]. Построение градуировочных характеристик проводилось с использованием аттестованных образцов состава почвы: чернозема типичного (комплект СЧТ), дерново-подзолистой супесчаной почвы (комплект СДПС), красноземной почвы (комплект СКР), а также почвы серозёма карбонатного (комплект ССК). Для проверки правильности построения градуировочных характеристик использовались контрольные образцы [3] – государственные стандартные образцы ДСЗУ 163.1-98 и ДСЗУ 163.2-98.

Для оценки воспроизводимости и точности измерений применялся анализ сертифицированного донного осадка ДСЗУ 163.1-98 в восьми повторностях. Минимальное среднеквадратическое отклонение составляло 0,0026 % (*MnO*), максимальное 7,625 % (*Cr*).

Гранулометрический анализ осадков выполнялся ситовым методом разделения грунта на фракции без промывки водой (сухое рассеяние) с использованием набора сит с размером ячеек 5; 2; 1; 0,5; 0,25; 0,1 и 0,05 мм (ГОСТ12536-79) [4]. А так же применялись методы химического анализа по следующим методикам:

– органический углерод определялся спектрофотометрическим методом после окисления органического вещества осадка сульфохромной смесью по ДСТУ ISO 14235-2005 [5];

– достоверность результатов определения $C_{\text{орг}}$ в донных отложениях контролировалась анализом сертифицированного стандартного материала *MESS-3 NRCC* (Национальный институт стандартов, Канада) и государственных стандартных образцов (ГСО 1757-80, ГСО 1757-80). Относительная погрешность метода при содержании в донных отложениях $C_{\text{орг}}$ от 0,5 до 5 % мас. составляет 15 – 10 % [6];

– неорганический углерод (карбонатность) определялся весообъемным методом после разложения карбонатов осадка соляной кислотой с учетом методических рекомендаций ДСТУ ISO 10693-2001 и работы *UNEP* 1995 [7, 8]. Относительная погрешность определения карбонатности составляет 2,6 % при содержании *CaCO₃* около 7 % [8].

Результаты и обсуждения. С помощью статистического анализа были

рассчитаны коэффициенты корреляции между содержанием тяжелых металлов и органическим углеродом, неорганическим углеродом и гранулометрическим составом. Также были выделены группы элементов с повышенным содержанием их в донных отложениях исследуемых акваторий. Оценка содержания микроэлементов в исследуемых акваториях проводилась путем сравнения с содержанием этих микроэлементов в поверхностном слое осадков Черного моря [9].

По результатам корреляционного анализа было показано, что в акватории Севастопольской бухты распределение повышенных концентраций цинка (рис.2, *a*), меди, никеля, хрома и железа связано с распространением донных осадков с повышенным содержанием органического углерода.

В донных отложениях Севастопольской бухты (рис.2) представлены наиболее характерные особенности пространственного распределения и значимые коэффициенты корреляции металлов с $C_{орг}$, $CaCO_3$ и гранулометрическим составом. Аналогичная закономерность прослеживается и в акваториях Балаклавской бухты, Феодосийском заливе и Керченском проливе.

Основными источниками загрязнения Севастопольской и Балаклавской бухт являются:

- коммунальные и промышленные стоки: неочищенные, поступающие при аварийных сбросах (около 2 млн. м³ в год) и условно-чистые;
- ливневые стоки: в бухты поступают неочищенные стоки с селитебной зоны и промышленных территорий;
- загрязнения от судоходства и базирования морского флота.

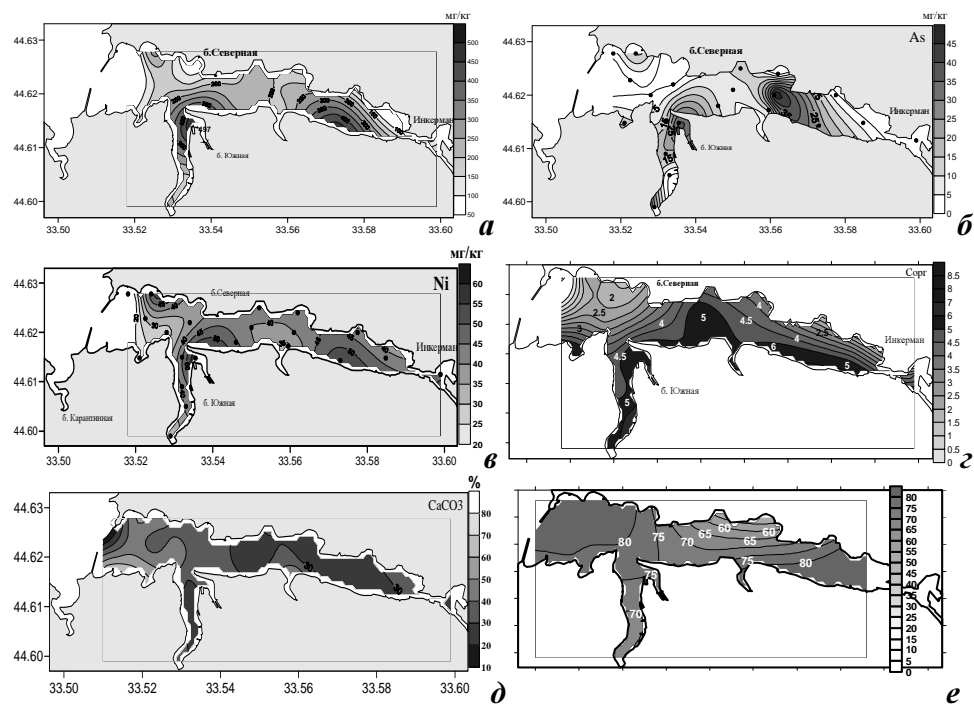
Выполненные исследования позволили идентифицировать зоны повышенного содержания таких металлов как стронций, мышьяк, хром, никель, свинец, ванадий и железо. Данные участки были определены в Южной бухте и в центральной части б. Севастопольская, в районах, прилегающих к Килен бухте и б. Голландия, что и привело к формированию обширной зоны повышенного содержания вышеперечисленных микроэлементов.

Особенности пространственного распределения тяжелых металлов и коэффициенты корреляции их с содержанием неорганического карбонатного углерода, позволили выделить ряд металлов *Ni, Co, Cr, V, Ti, Fe, Mn*, содержание которых находится в обратной зависимости от содержания карбоната кальция, т.е. более высокие концентрации тяжелых металлов наблюдаются при пониженном содержании карбоната кальция. *Pb, Zn, Cu, As* не проявляет корреляционной зависимости с карбонатом кальция. Исключение составил стронций, который во всех исследуемых нами акваториях закономерно коррелирует с $CaCO_3$.

Загрязнение донных отложений Балаклавской бухты тяжелыми металлами, согласно полученным данным, носит комплексный характер и формируется прежде всего, такими металлами как свинец, хром, цинк, медь, мышьяк, стронций.

Корреляционные зависимости с органическим углеродом были выявлены для металлов никель, ванадий, титан, железо, марганец. Аналогичная зависимость была определена и в результате исследований проводившихся в акватории Севастопольской бухты (рис.2).

Наибольшие концентрации свинца, хрома, цинка, меди и мышьяка об-



Р и с . 2. Пространственное распределение цинка (а), мышьяка (б), никеля (в), $S_{орг}$ (г), $CaCO_3$ (д) и мелкодисперсной фракции (е) в донных отложениях Севастопольской бухты.

наружены в центральной части Балаклавской бухты. Их локализация на этом участке приурочена к восточному и западному берегам. При этом загрязнение у восточного берега носит локальный характер и приурочено к якорным стоянкам плавсредств и бывшей якорной стоянке плавучего дока механического завода.

Вдоль западного берега центральной части бухты наблюдаются более обширная площадь загрязнения донных отложений с максимальными концентрациями этих элементов, которая начинается от входа в штольню бывшего подземного судоремонтного завода,

Таким образом, для большинства исследуемых элементов характерно весьма неравномерное распределение их по площади дна акватории. Такой характер распределения обусловлен рядом факторов – локализацией и характером источников загрязнения, динамикой вод, гранулометрической дифференциацией вещества, геохимическими свойствами элементов и др.

В акватории Феодосийского залива выполненные исследования позволили определить зоны повышенного содержания таких металлов как цинк, хром, свинец, мышьяк и медь. Город и порт Феодосия, расположенные в заливе, являются важнейшими факторами воздействия на морскую среду, основными источниками различных загрязняющих веществ, включая тяжелые металлы. Сравнительные результаты в данном исследовании показывают, что средние значения валовых концентраций исследуемых металлов в донных отложениях Феодосийского залива не превышают геохимического фона. По рассчитанным нами коэффициентам корреляции выделены микроэлементы (цинк, мышьяк, хром), которые коррелируют с $S_{орг}$.

Анализ пространственного распределения тяжелых металлов позволяет предположить, что основным источником загрязнения донных отложений исследуемой акватории металлами является Феодосийская промышленно-коммунальная агломерация. Показано, что в поверхностном слое донных отложений Феодосийского залива среднее содержание железа, марганца и никеля не превышает, а цинка и кобальта превышает средние содержания данных элементов в мелководных осадках шельфовой зоны Черного моря [9].

В донных отложениях Керченского пролива характер пространственного распределения тяжелых металлов обусловлен комплексом природных и техногенных факторов.

Как и в выше перечисленных акваториях в прибрежных донных отложениях пролива локальные участки с повышенным содержанием исследованных элементов расположены в районах потенциальных источников загрязнения (порты, причалы, береговые промышленные и городские комплексы). Еще одним характерным районом повышенного содержания микроэлементов является акватория дампинга на шельфе Черного моря в районе Керченского пролива [2].

Выводы. Рассчитаны статистические характеристики влияния физико-химических свойств на распределение микроэлементов в донных отложениях Севастопольской и Балаклавской бухт, а также Феодосийского залива и Керченского пролива.

Учитывая результаты выполненных исследований, были выделены четыре группы элементов. К первой группе относятся цинк, медь, мышьяк, свинец, хром и железо. Ко второй группе элементы, распределение которых характеризовалось высокими коэффициентами корреляции с распределением карбоната кальция. Это мышьяк, свинец, и стронций. К третьей – микроэлементы, которые основное влияние оказывает гранулометрический состав донных отложений. Эта группа включает титан, никель, кобальт и марганец. Элементы четвертой группы не проявляют устойчивых корреляций ни с одной из рассмотренных характеристик. К таким элементам относится ванадий. Часть элементов, такие как свинец, стронций, никель и железо относятся к различным группам в различных исследуемых нами районах.

Нами были выделены металлы, которые, проявили наличие статистически значимой корреляции с содержанием органического углерода в донных отложениях. К ним относятся - цинк, мышьяк, стронций. Для Zn такая аналогичная корреляционная зависимость прослеживается и в акваториях Севастопольской и Балаклавской бухтах, а также в Феодосийском заливе и Керченском проливе.

Анализ пространственного распределения тяжелых металлов позволил выделить зоны повышенного содержания данных микроэлементов:

- Севастопольская бухта: стронций, мышьяк, хром, никель, свинец, ванадий и железо;
- Балаклавская бухта: свинец, хром, цинк, медь и мышьяк;
- Феодосийский залив: цинк, хром, свинец, мышьяк и медь;
- Керченский пролив: кобальт, никель, цинк, хром, мышьяк, ванадий.

Зоны повышенного содержания исследуемых нами микроэлементов во всех исследуемых акваториях приурочены к источникам загрязнения.

Среднее содержание микроэлементов в донных отложениях Феодосийского залива [11] значительно ниже, чем в Севастопольской и Балаклавской бухтах, а также в Керченском проливе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Емельянов В.А., Митропольский А.Ю., Наседкин Е.И. и др. Геоэкология Черноморского шельфа Украины.– Киев: Академперіодика, 2004.– 143 с.
2. Котельянец Е.А., Коновалов С.К. Тяжелые металлы в донных отложениях Керченского пролива // Морской гидрофизический журнал.– 2012.– т.4.– С.50-60.
3. Методика выполнения измерений массовой доли металлов и оксидов металлов в порошковых пробах почв методом рентгенофлуоресцентного анализа. М049-П/02.– СПб: ООО «Спектрон», 2002.– Свидетельство №2420/53-2002.– 16 с.
4. ГОСТ 12536-79 Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава. Введ.01.01.– 1979.– 20 с.
5. ДСТУ ISO 14235-2005. Качество грунта. Определение органического углерода сульфохромным окислением (ISO 14235 -1998, IDT).– Киев: Держспоживстандарт Украины, 2002.– 7 с.
6. ДСТУ 4289:2004. Качество грунта. Методы определения органического вещества.– Киев: Держспоживстандарт Украины, 2002.– 9 с.
7. ДСТУ ISO 10693-2001. Качество грунта. Определение содержания карбонатов. Объемный метод. (ISO 10693:1995, IDT).– Киев: Держспоживстандарт Украины, 2002.– 8 с.
8. UNEP/ЮС/АЕА. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter.– UNEP 1995.– № 63.– 74 p.
9. Митропольский А.Ю., Безбородов А.А., Овсяный Е.И. Геохимия Черного моря. – Киев: Наукова думка, 1982.– 114 с.
10. Овсяный Е.И., Котельянец Е.А., Орехова Н.А. Мышьяк и тяжелые металлы в донных отложениях Балаклавской бухты // Морской гидрофизический журнал.– 2009.– № 4.– С.34-42.
11. Котельянец Е.А., Коновалов С.К. Распределения тяжелых металлов в донных отложениях Феодосийского залива // Экологическая безопасность прибрежных и шельфовых зон и комплексное использование ресурсов шельфа.– Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2008.– вып.17.– С.171-175.

Материал поступил в редакцию 21.08.2013 г.

АНОТАЦІЯ За результатами експедицій 2004 – 2012 рр. в акваторіях Севастопольської, Балаклавської бухт, Феодосійської затоки і Керченської протоки отримано уявлення про рівень вмісту мікроелементів (*As, Ti, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, V, Sr, Fe, Mn*) в прибережних районах шельфової зони України. Аналіз отриманих результатів дозволив виділити зони підвищеного вмісту даних мікроелементів у досліджуваних акваторіях.

ABSTRACT According to the results of expeditions 2004 – 2012 in the waters of Sevastopol, the Balaklavskay bays, Gulf of Feodosiya and Kerch Strait representation on the levels of trace elements (*As, Ti, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, V, Sr, Fe, Mn*) in the coastal areas shelf zone of Ukraine is received. Analysis of results allowed highlighting areas of higher content of these trace elements in the studied water areas.