

УДК 551.46(262.5)

Е.А.Котельянец, С.К.Коновалов

Морской гидрофизический институт НАН Украины, г.Севастополь

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ФЕОДОСИЙСКОГО ЗАЛИВА

Представлены результаты исследований распределения и уровня загрязнения донных осадков Феодосийского залива (Черное море) As, Ti и тяжелыми металлами (Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, V, Sr, Fe, Mn). Пространственное распределение исследованных элементов в донных осадках зависит как от распределения и мощности источников загрязнения, так и от физико-химических характеристик донных осадков. Средний уровень содержания тяжелых металлов в донных отложениях Феодосийского залива не превышает содержания данных микроэлементов в морских акваториях крымского побережья и фоновых районах Черного моря, тогда как максимальные концентрации As, Pb, Zn, Cu, Sr были определены в районе Феодосийского порта.

Для Черного моря, как и других районов Мирового океана, характерно повышенное содержание загрязняющих веществ в прибрежной зоне [1]. Вместе с тем, именно прибрежная зона моря характеризуется наибольшим рекреационным и биопродукционным потенциалом, который резко снижается при повышении уровня загрязнения. Это определяет необходимость, в частности, активного исследования распределения тяжелых металлов в донных осадках прибрежных акваторий Черного моря.

Город и порт Феодосия, расположенные в заливе, являются важнейшими факторами воздействия на морскую среду, основными источниками различных загрязняющих веществ, включая тяжелые металлы. Феодосийский порт – один из трех портов в Украине. В 1998 г. в Феодосийском порту была выполнена реконструкция северного причала, которая позволила принимать танкеры с грузоподъемностью до 80 тыс. тонн. В зоне, непосредственно примыкающей к заливу (южнее м.Киик-Атлама), осуществляется дампинг грунтов, извлекаемых при дноуглубительных работах в заливе. Этот грунт относится к донным осадкам II класса загрязнения, т.е. очень грязным. Феодосийский залив известен также как район минных постановок и затопления судов [1]. Степень очистки городских сточных вод, сбрасываемых в залив, неизвестна. Все это привело к загрязнению залива веществами широкого компонентного состава, в том числе тяжелыми металлами. Проводимые в настоящее время мероприятия по очистке и охране прибрежных акваторий крымского побережья предполагают на первом этапе исследование пространственного распределения загрязняющих веществ, в первую очередь тяжелых металлов, и уровня загрязнения морской среды, что является необходимым условием при выработке рекомендаций по защите морской среды.

Донные отложения накапливают поступающие в водоем вещества антропогенного происхождения и участвуют в общем круговороте элементов, оказывая активное влияние на гидрохимические характеристики вод. Тяжелые металлы относятся к числу наиболее опасных и распространенных за-

грязняющих веществ в биосфере [2], могут служить своеобразными показателями уровня антропогенного влияния [2]. Одной из важных задач при контроле уровня загрязнения морской среды является изучение донных осадков и, в частности, определение содержания и анализ распределения тяжелых металлов в донных отложениях. Ранее подобные работы были выполнены для акваторий Севастопольской и Казачьей бухт [4, 5].

Целью данной работы было исследование особенностей распределения и содержания в поверхностном слое донных осадков Феодосийского залива *As, Ti* и тяжелых металлов (*Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, V, Sr, Fe, Mn*).

Методы и материалы. Пробы донных отложений (ДО) были отобраны во время гидролого-гидрохимической съемки Феодосийского залива в декабре 2006 г. на 22 станциях (рис.1). Пробы отбирались пробоотборником ДШ-3 в верхнем слое осадков (0 – 5 см).

Определение содержания тяжелых металлов в донных осадках проводилось с помощью рентгено-флуоресцентного метода анализа (РФА), на приборе «Спектроскан МАКС-G», позволяющего определять валовое содержание микроэлементов в пробах [3]. Полученные результаты представлены в табл. и на рис.2.

В донных отложениях Феодосийского залива концентрация ряда металлов была ниже предела обнаружения методом РФА. Это характерно для *Cu* ($< 20 \cdot 10^{-4}$ %) и *Pb* ($< 25 \cdot 10^{-4}$ %) на всех станциях, кроме ст.11, а для *As* ($< 20 \cdot 10^{-4}$ %) примерно на 50 % станций. Ст.11 расположена в акватории порта и донные осадки на этой станции в значительной мере загрязнены не только свинцом ($365 \cdot 10^{-4}$ %), медью ($112,9 \cdot 10^{-4}$ %) и мышьяком ($89,11 \cdot 10^{-4}$ %), но и другими не менее токсичными металлами, такими как хром и цинк.

Свинец и медь были определены только в районе акватории Феодосийского порта. Содержание марганца было определено в районе м.Чауда. На остальных станциях значения данного элемента было ниже предела обнаружения метода РФА.

Результаты и обсуждение. В прибрежной зоне Феодосийского залива донные осадки поверхностного слоя (0 – 5 см) относятся к биогенно-терригенному известковому типу (гравий, пески). В заливе, на глубинах 13 – 18 м, осадки представлены, в основном, алеврито-пелитовыми илами и заиленными ракушняками [6]. В зависимости от вещественно-генетического типа, донные осадки с различной интенсивностью аккумулируют загрязняющие вещества [7]. Их максимальное накопление характерно для илистых грунтов, минимальное – для песчаных. Естественно, что вторичное загрязнение водной среды от песчаных грунтов значительно меньше, чем от илистых [8].

Распределение никеля, кобаль-

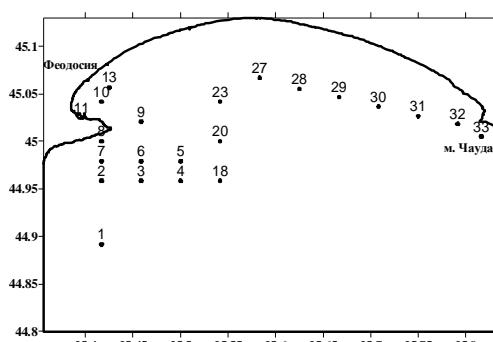
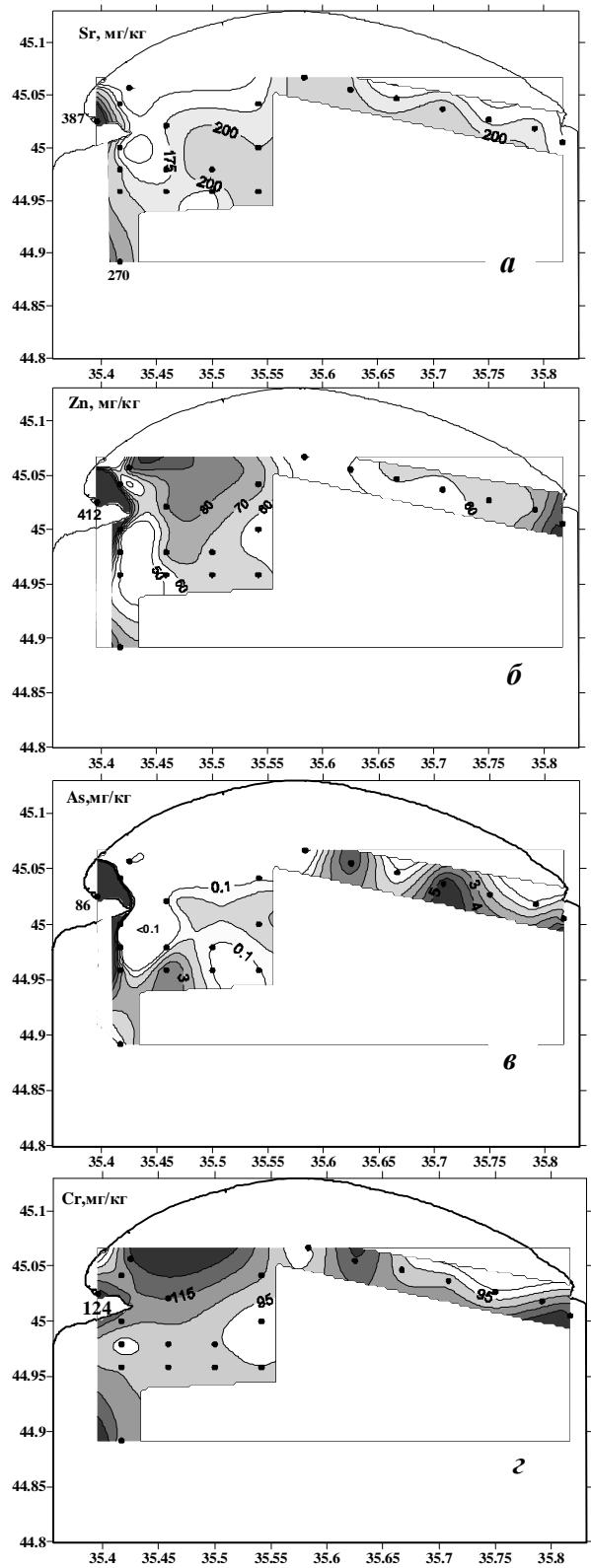


Рис. 1. Схема станций отбора проб поверхностного слоя донных отложений Феодосийского залива в декабре 2006 г.



та, ванадия, железа и титана однородно по всей думеющей акватории Феодосийского залива, а распределение мышьяка, хрома, цинка и стронция неоднородно.

Анализ пространственного распределения тяжелых металлов и мышьяка позволил выделить зоны повышенного содержания микроэлементов (рис.2).

Пределы изменений концентраций *Cr* составляют от 87,5 до 123,7 мг/кг. Максимальные концентрации хрома выше фонового значения.

Максимальные концентрации мышьяка 86 мг/кг были определены в акватории порта. Минимальное содержание данного элемента составило 5,6 мг/кг.

Максимальная концентрация цинка 412 мг/кг также была определена в акватории Феодосийского порта, что превышает ПДК для стран ЕС. Среднее содержание составило 82,11 мг/кг.

Среднее содержание стронция в поверхностном слое донных отложений Феодосийского залива составило 201,3 мг/кг. Максимальные значения данного элемента были определены на ст.11, которая находилась в акватории порта.

Рис. 2 . Пространственное распределение хрома (а), мышьяка (б), цинка (в) и стронция (г) в поверхностном слое (0 – 5 см) донных осадков Феодосийского залива 2006 г.

Т а б л и ц а . Среднее значение и пределы колебаний валового содержания тяжелых металлов в поверхностном слое (0 – 5 см) донных отложений Феодосийского залива.

элемент	пределы колебаний		среднее значение	σ_n , % (при $P = 95\%$)	содержание в осадках шельфа [2]
	минимум	максимум			
Fe_2O_3 , %	3,38	6,509	4,68	0,16	5,08
TiO_2 , %	0,55	0,845	0,7137	0,013	0,6 – 0,8
MnO , %	0,006	0,100	0,050	0,004	0,38
Cr , мг/кг	87,5	123,7	104,7	2,31	45 – 90
Co , мг/кг	12,86	37,65	22,66	6,66	14,0
Zn , мг/кг	50,58	411,9	82,11	15,85	48,0
Ni , мг/кг	33,77	54,16	43,66	1,10	42,0
Sr , мг/кг	150,3	387,1	201,3	10,95	–
As , мг/кг	0,00	86,11	5,011	17,78	36,0
V , мг/кг	95,48	143,1	120,6	13,88	90,0

Особенности пространственного распределения таких тяжелых металлов, как хром, цинк, мышьяк, стронций позволяют предположить, что Феодосийская промышленно-коммунальная агломерация оказывает существенное влияние на содержание и распределение этих загрязняющих веществ в донных осадках залива. Об этом свидетельствует не только высокие концентрации Cr , Zn , в ДО ст.11, но и на ст.13.

Пространственное распределение содержания мышьяка, стронция, хрома и цинка, весьма неоднородно по площади залива. Особенности пространственного распределения зависят от расположения и мощности источников загрязнения, а также географических и океанографических особенностей акватории. Кроме того, эти особенности в значительной степени связаны с физико-химическими свойствами донных осадков, особенностями процессов адсорбции, седиментации и накопления различных металлов и микроэлементов.

В данной работе была изучена корреляция между распределением органического углерода и микроэлементов в донных отложениях. Величины коэффициентов корреляции составили 0,8 для стронция, 0,9 для цинка, 0,8 для мышьяка. Аналогичные характеристики для цинка и мышьяка были получены в исследованиях, проводившихся в Севастопольской бухте [4], Кацкой и Балаклавской бухтах, а также в Керченском проливе.

Вопрос нормирования концентраций тяжелых металлов в компонентах морской экосистемы не нашел до настоящего времени однозначного решения, в первую очередь, в части определения качества донных осадков. В настоящее время Украинским научным центром экологии моря разработаны стандарты качества донных отложений морей, в основу которых положены европейские нормативы и требования. К сожалению, эти стандарты, несмотря на их необходимость, не утверждены на государственном уровне [2]. По этой причине оценка содержания микроэлементов в Феодосийском заливе проводилась путем сравнения полученных данных с содержанием этих

микроэлементов в поверхностном слое донных осадков фоновых районов Черного моря [9]. Результаты показывают, что средние значения валовых концентраций исследуемых металлов в донных отложениях Феодосийского залива не превышают геохимического фона. При этом максимальные концентрации мышьяка в два раза, цинка в три раза, а свинца и меди в четыре раза превышают характерные фоновые значения.

Выводы. Выполненные исследования позволили получить данные о пространственном распределении тяжелых металлов и микроэлементов в донных осадках Феодосийского залива и оценить современный уровень загрязнения исследуемой акватории.

Были определены районы повышенного содержания таких металлов как цинк, хром, свинец, мышьяк и медь, которые, по всей видимости, находились под влиянием антропогенного воздействия.

Средние концентрации валового содержания тяжелых металлов и мышьяка в ДО залива не превышают геохимического фона, а максимальные концентрации *As*, *Pb*, *Zn*, *Cu*, *Sr*, которые были определены в районе Феодосийского порта, превышают ПДК для стран ЕС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пунько В.И., Кравчук О.П., Кадурин С.В., Чернышенко Е.О.* Геотоксикология водных систем Одессы // Геоэкология рекреационных зон Украины.– Одесса, 1999.– С.153-161.
2. *Емельянов В.А., Митропольский А.Ю., Наседкин Е.И. и др.* Геоэкология Черноморского шельфа Украины.– Киев: Академпериодика, 2004.– 324 с.
3. *Методика выполнения измерений массовой доли металлов и оксидов металлов в порошковых пробах почв методом рентгенофлуоресцентного анализа.* М049-П/02.– С-Пб: ООО «Спектрон», 2002.– Свид.№2420/53-2002.– 16 с.
4. *Игнатьева О.Г., Котельнянец Е.А., Романов А.С., Овсяный Е.И., Орехова Н.А.* Влияние физико-химических характеристик донных осадках Севастопольской бухты на распределение микроэлементов // Международная научная конференция «Фундаментальные исследования важнейших проблем естественных наук на основе интеграционных процессов в образовании и науке». 19-24 августа 2006 г.– Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2006.– С.23-24.
5. *Игнатьева О.Г., Романов А.С., Овсяный Е.И., Котельнянец Е.А., Орехова Н.А.* Физико-химические характеристики донных осадков бухты Казачьей (Черное море), как показатели ее экологического состояния // Учебные записки Таврического национального университета им. В.И.Вернадского.– 2005.– т.18 (58), №2.– С.43-48.
6. *Лоция Черного моря.*– М.: Гидрографическое управление военно-морских сил, 1954.– 505 с.
7. *Шимкус К.М., Емельянов Е.М., Тримонис Э.С.* Донные отложения и черты позднечетвертичной истории Черного моря // Земная кора и история развития Черноморской впадины.– М.: Наука, 1975.– С.84-97.
8. *Губанов В.И., Болтачев А.Р., Копытов Ю.П.* Состояние загрязнения донных отложений Феодосийского залива нефтяными углеводородами и тяжелыми металлами // Экология моря.– 2008.– 75.– С.89-93.
9. *Митропольский А.Ю., Безбородов А.А., Овсяный Е.И.* Геохимия Черного моря.– Киев: Наукова думка, 1982.– 114 с.

Материал поступил в редакцию 28.11.2008 г.