

Распределение Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Sr, Ti, Mn, Fe в донных отложениях Севастопольской бухты (Черное море)

К. И. Гуров , Е. А. Котельянец

Морской гидрофизический институт РАН, Севастополь, Россия
 *gurovki@gmail.com*

Поступила в редакцию 21.03.22; одобрена после рецензирования 04.04.2022;
принята к публикации 25.06.2022.

Аннотация

Цель. Цель работы – изучить элементный состав донных отложений в вертикальном разрезе и оценить пространственно-временную изменчивость и интенсивность накопления загрязняющих элементов в толще донных отложений Севастопольской бухты по данным экспедиционных исследований.

Методы и результаты. Отбор проб поверхностного слоя (0–5 см) и колонок донных отложений в акватории Севастопольской бухты был выполнен в мае 2016 г. на четырех станциях по фарватеру: в кутовой восточной части в районе теплоэнергоцентрали в Инкермане, в центральной части, в бухте Южной и в западной части бухты Севастопольской. Колонки грунта разделяли на слои по 1–2 см. До определения концентраций макро- и микроэлементов каждая проба высушивалась и гомогенизировалась. Валовое содержание элементов определялось методом рентгенофлуоресцентного анализа с применением спектрометра «Спектроскан МАКС-G». Концентрация органического углерода в пробе определяли спектрофотометрическим методом после окисления органического вещества сульфохромной смесью. Для оценки вклада источников в загрязнение донных отложений использовались такие показатели, как коэффициент обогащения и индекс геоаккумуляции. Отмечена значимая на уровне 95 % положительная корреляционная связь (0,6–0,9) распределения исследуемых металлов с геохимическими свойствами отложений на примере концентраций органического углерода.

Выводы. Анализ полученных значений коэффициента обогащения показал, что в донных отложениях бухты уровень обогащения увеличивается от умеренного (4) и умеренно-тяжелого (5) в кутовой восточной части до очень тяжелого (27) и чрезвычайно тяжелого (90) в Южной бухте. Установлено, что максимумы концентрации в вертикальном распределении металлов относятся к периодам интенсивных техногенных нагрузок во второй половине XX в., а для Cu, Zn, Sr и Fe концентрации продолжали расти до 2016 г. Установлено, что содержание свинца и цинка в отложениях уменьшается, а меди, наоборот, растет до 2016 г. Следовательно, уровень антропогенной нагрузки на акваторию бухты не только не снизился, а продолжает расти.

Ключевые слова: донные отложения, органический углерод, тяжелые металлы, коэффициент обогащения, индекс геоаккумуляции, Севастопольская бухта, Черное море

Благодарности: работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ФИЦ МГИ по теме № FNNN -2021-0005 «Комплексные междисциплинарные исследования океанологических процессов, определяющих функционирование и эволюцию экосистем прибрежных зон Черного и Азовского морей».

Для цитирования: Гуров К. И., Котельянец Е. А. Распределение Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Sr, Ti, Mn, Fe в донных отложениях Севастопольской бухты (Черное море) // Морской гидрофизический журнал. 2022. Т. 38, № 5. С. 512–529. doi:10.22449/0233-7584-2022-5-512-529

Distribution of Trace Metals (Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Sr, Ti, Mn and Fe) in the Vertical Section of Bottom Sediments in the Sevastopol Bay (Black Sea)

K. I. Gurov ✉, E. A. Kotelyanets

Marine Hydrophysical Institute, Russian Academy of Sciences, Sevastopol, Russia
✉ gurovki@gmail.com

Abstract

Purpose. The work is purposed at studying the elemental composition of the bottom sediments vertical section, and at evaluating the spatial-temporal variability and intensity of the polluting elements accumulation in the cores of the Sevastopol Bay bottom sediments based on the expedition research data.

Methods and Results. Sampling of the sediment surface layer (0–5 cm) and the cores was carried out in May, 2016 at four stations in the Sevastopol Bay water area along the following fairway: in the apex of the eastern part near the Inkerman HPP, in the central part, in the Yuzhnaya Bay and in the western part of the Sevastopol Bay. The sediment columns were divided into the layers of 1–2 cm thickness. To determine macro- and micro-element concentrations, each sample was dried and homogenized. The total content of elements was determined by the X-ray fluorescence analysis (XRF) using a “Spektroskan MAKS-G” spectrometer. The organic carbon (C_{org}) concentration in a sample was defined by the spectrophotometric method after the organic matter had been oxidized by a sulfochromic mixture. To assess contribution of the anthropogenic sources to the bottom sediments pollution relative to the average composition of trace elements in the earth crust, such indicators as the enrichment factor and the geoaccumulation index were used. A significant (at the 95%-level) positive correlation (0.6–0.9) between the distribution of the studied metals and the sediments geochemical features was revealed using the example of the C_{org} concentrations.

Conclusions. Analysis of the obtained values of the KO parameter showed that the level of the bay bottom sediments enrichment with trace metals increased from moderate (4) and moderately severe (5) in the eastern apex to very severe (27) and extremely severe (90) in the Yuzhnaya Bay. It has been established that the maximum metal concentrations were associated with the periods of intense technogenic loads in the second half of the 20th century; as for Cu, Zn, Cr, and Fe, their concentrations continued to grow up to 2016. The content of lead and zinc in sediments decreased, while copper, on the contrary, increased up to 2016. Thus, the level of anthropogenic load on the Sevastopol Bay water area has not decrease, but even continues to grow.

Keywords: bottom sediments, organic carbon, heavy metals, enrichment factor, geoaccumulation index, Sevastopol Bay, Black Sea

Acknowledgements: the investigation was carried out within the framework of the state assignment of MHI RAS on theme No. FNNN-2021-0005 “Complex interdisciplinary studies of oceanologic processes which determine functioning and evolution of ecosystems in the coastal zones of the Black Sea and the Sea of Azov”.

For citation: Gurov, K.I. and Kotelyanets, E.A., 2022. Distribution of Trace Metals (Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Sr, Ti, Mn and Fe) in the Vertical Section of Bottom Sediments in the Sevastopol Bay (Black Sea). *Physical Oceanography*, 29(5), pp. 491-507. doi:10.22449/1573-160X-2022-5-491-507

Введение

Донные отложения являются важной составляющей морской экосистемы и определяют ее состояние. Здесь аккумулируется большая часть органических и неорганических, в том числе наиболее опасных и токсичных, загрязняющих веществ, которые при взмучивании, проведении дноуглубительных работ, дампинге могут переходить в водную толщу, вызывая ее вторичное загрязнение. Донные отложения являются средой обитания многочисленных классов бентосной фауны, влияют на ее видовой состав, биоаккумуляцию

наиболее опасных веществ, нарушение цепи биоценозов [1]. В отличие от водной фазы, которой свойственна большая динамическая и сезонная изменчивость, донные отложения представляют собой более статичную систему, а уровень их загрязнения меняется медленнее. Для донных отложений, которые являются своеобразной депонирующей средой, характерна способность накапливать информацию об экологическом состоянии всей исследуемой акватории [2]. Темпы и объемы формирования донных отложений, а также уровень загрязненности их слоев изменяются на всем протяжении существования водного объекта, что позволяет проследить как воздействие изменяющейся антропогенной нагрузки на экосистему во времени, так и изменение тех естественных процессов, которые протекают в ней [2].

К наиболее опасным загрязняющим веществам относятся соединения тяжелых металлов. Известно [3, 4], что на распределение и накопление металлов влияют физико-химические характеристики осадков. Связь концентраций металлов и фракционного состава донных отложений объясняется повышенной абсорбционной способностью и большей подвижностью мелкодисперсных отложений, а также состоянием неустойчивого равновесия. Известно, что при изменении гидродинамических условий илистая фракция переходит в воду в виде взвеси [3]. В результате увеличения техногенного влияния на донные отложения, процессы концентрации и переноса элементов приводит к тому, что сами отложения могут выступать в роли источников вторичного загрязнения.

Севастопольская бухта – яркий пример полузамкнутой акватории с затрудненным водообменом, которая расположена в городской черте и подвергается длительному воздействию различных видов человеческой деятельности [5]. В результате ее гидрологический и гидрохимический режимы нарушаются, что приводит к загрязнению водной акватории и, следовательно, донных отложений. Природные характеристики бухты значительно трансформируются, изменяется и видовой состав сообществ, снижается способность акватории ассимилировать загрязняющие вещества [5].

В прибрежных зонах и акваториях полузакрытого типа (какой является Севастопольская бухта), морские донные отложения рассматриваются как своеобразные накопители загрязнений. Изучением донных отложений Севастопольской бухты в течение долгих лет занимаются сотрудники Морского гидрофизического института [3, 6–10] и Института биологии южных морей [11–24].

Основные работы были посвящены изучению содержания и особенностей накопления различных загрязняющих веществ органического [14, 16] и неорганического происхождения [12, 17], в том числе полиароматических углеводородов [17], тяжелых металлов в поверхностном слое отложений [6, 23] и в их толще [10, 24], хлорорганических соединений [18, 21, 22]. В работах [18–20] приведены оценки скоростей осадконакопления, а полученные данные в дальнейшем были использованы в работах [10, 24] для интерпретации неоднородностей распределения металлов в толще осадков Севастопольской бухты. Влияние физико-химических характеристик донных осадков на распределение тяжелых металлов анализируется в работах [3, 6]. Географические особенности вертикального распределения географически активных соединений, в том числе кислорода и сульфидов, исследуются в работах [8, 9].

Несмотря на то что изучению пространственно-временной изменчивости уровня загрязнения донных отложений Севастопольской бухты в настоящее время уделяется много внимания, загрязнение тяжелыми металлами изучено слабо. В работе [10] авторами рассмотрена только одна колонка, а в работе [24] – две, что не отображает особенностей пространственного распределения токсичных металлов в разных по степени техногенной нагрузки частях акватории бухты.

Поэтому цель настоящей работы – изучить элементный состав донных отложений в вертикальном разрезе и оценить пространственно-временную изменчивость накопления загрязняющих элементов в донных отложениях Севастопольской бухты по данным экспедиционных исследований.

Материалы и методы исследования

В апреле 2016 г. с помощью дночерпателя Петерсона было отобрано 15 проб поверхностного слоя (0–5 см) донных отложений для исследования пространственного распределения физических и химических характеристик (рис. 1). Отбор проб колонок в акватории Севастопольской бухты был выполнен в мае 2016 г. на четырех станциях по фарватеру: в кутовой восточной части в районе ТЭЦ Инкермана (ст. 4а), в центральной части (ст. 12), в бухте Южная (ст. 19) и в западной части бухты (ст. 27) (рис. 1).

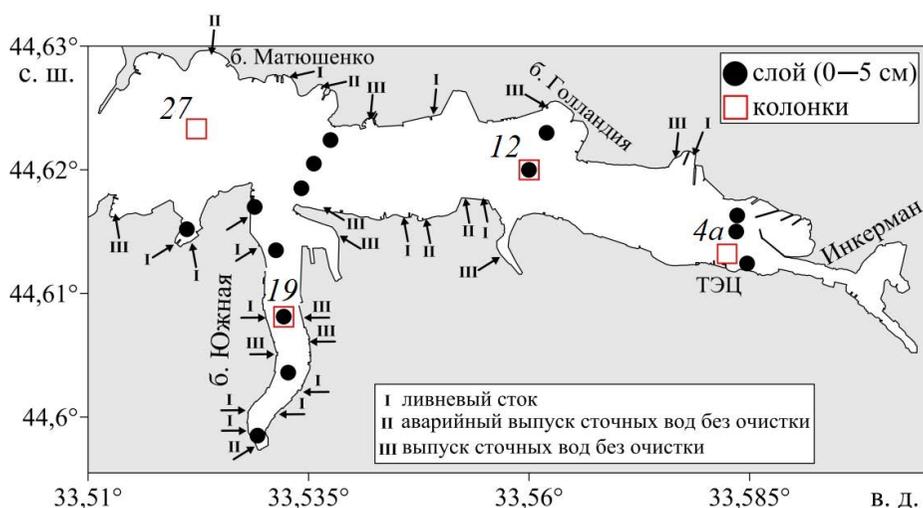


Рис. 1. Схема станций отбора проб донных отложений в Севастопольской бухте в 2016 г.
Fig. 1. Scheme of the stations for sampling bottom sediments in the Sevastopol Bay in 2016

Отбор проб был выполнен водолазом с помощью акриловой трубки диаметром 90 мм. После отбора колонку грунта транспортировали в лабораторию, где с помощью ручного экструдера и кольца из акрила разделяли на слои по 1–2 см. Осадки представляли собой темно-серый ил жидкой и полужидкой консистенции с включениями ракушечного детрита. До определения концентраций тяжелых металлов каждая проба высушивалась и гомогенизировалась. Валовое содержание металлов Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Sr и оксидов металлов TiO₂,

MnO, Fe₂O₃ в донных отложениях определялось методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) с применением спектрометра «СПЕКТРО-СКАН МАКС-G» НПО «СПЕКТРОН» (Россия)¹. Для построения градуировочных графиков использовали несколько аттестованных образцов состава почвы: чернозема типичного (комплект СЧТ), дерново-подзолистой супесчаной почвы (комплект СДПС), красноземной почвы (комплект СКР), а также почвы серозема карбонатного (комплект ССК). Для проверки правильности построения градуировочных графиков использовали контрольные образцы – государственные стандартные образцы ДСЗУ 163.1-98 и ДСЗУ 163.2-98. Для оценки воспроизводимости и точности измерений проводили анализ сертифицированного донного осадка ДСЗУ 16.3.1-98 в восьми повторах. Минимальное среднеквадратическое отклонение составляло 0,003 % для MnO, максимальное – 7,62 % для Cr.

Гранулометрический состав донных отложений определяли комбинированным методом декантации и рассеивания. Отделение алеврито-пелитовой фракции (размер частиц до 0,05 мм) выполнялось мокрым просеиванием с последующим определением сухой массы гравиметрическим методом. Крупнозернистые фракции (размер частиц более 0,05 мм) разделялись ситовым методом сухого просеивания с использованием стандартных сит (ГОСТ 12536-2014).

Концентрацию органического углерода (C_{орг}) в пробах определяли спектрофотометрическим методом после окисления органического вещества сульфохромной смесью (ГОСТ 26213-91, введен с 30.06.1993 г.). Относительная погрешность метода при содержании в донных отложениях C_{орг} до 3 % составляет 20 %, при содержании 3–5 % – 15 %, свыше 5 % – 10 %. Для оценки достоверности анализов использовался государственный стандартный образец (ГСО) с аттестованным содержанием органического углерода C_{орг} = 0,34 %.

Для оценки загрязнения донных отложений использовали такие геохимические индексы, позволяющие оценить уровень загрязнения и вклад антропогенных источников, как коэффициент обогащения и индекс геоаккумуляции.

Коэффициент обогащения (КО) характеризует уровень концентрирования элемента в донных отложениях относительно его фонового содержания в земной коре. КО используется для оценки наличия и интенсивности антропогенного загрязнения отложений относительно среднего состава земной коры по формуле [25]

$$КО = \frac{(\text{Эл}/\text{Эл}_{\text{инд}})_{\text{проба}}}{(\text{Эл}/\text{Эл}_{\text{инд}})_{\text{з. к.}}},$$

где Эл и Эл_{инд} – содержание химического элемента и индикаторного элемента в пробе донных отложений (индекс «проба») и верхней части континентальной земной коры (индекс «з. к.») (по Виноградову [26]) соответственно.

¹ Методика выполнения измерения массовой доли металлов и оксидов металлов в порошковых пробах почв методом рентгенофлуоресцентного анализа М049-П/16. СПб. : НПО Спектрон, 2016. 16 с.

Согласно [27, 28], индикаторный элемент должен характеризоваться устойчивыми концентрациями и отсутствием вертикальной подвижности, а также должен быть связан с мелкодисперсными фракциями отложений. Наибольшее распространение в качестве индикаторного элемента получили такие металлы, как Al, Fe, Ti [29–31].

В настоящей работе в качестве индикаторного элемента литогенной составляющей использовалось Fe по причине его широкой распространенности в литосфере [32]. Кроме того, многие авторы, занимающиеся исследованием донных отложений морских акваторий и эстуариев, также используют Fe в качестве индикаторного элемента [33, 34].

Интерпретация значений КО выполнена в соответствии с [35–37]:

> 1 указывают на отсутствие накопления;

1–3 – незначительное накопление;

3–5 – умеренное накопление;

5–10 – умеренно-тяжелое накопление;

10–25 – тяжелое накопление;

25–50 – очень тяжелое накопление;

< 50 – чрезвычайно тяжелое накопление.

Индекс геоаккумуляции (I_{geo}) для оценки уровня загрязнения донных отложений был первоначально определен Г. Мюллером [38] как

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{Эл_{проба}}{1,5 \cdot Эл_{з. к.}} \right),$$

где Эл_{проба} и Эл_{з. к.} – содержание химического элемента в пробе донных отложений и верхней части континентальной земной коры (по Виноградову [26]) соответственно.

Коэффициент 1,5 используется из-за возможных вариаций фоновых значений для данного металла в окружающей среде, а также очень малых антропогенных воздействий [29, 39].

В зависимости от величины индекса геоаккумуляции различают следующие градации загрязнения донных осадков:

$I_{geo} \leq 0$ – практически незагрязненные осадки;

$0 \leq I_{geo} \leq 1$ – незагрязненные – умеренно загрязненные;

$1 \leq I_{geo} \leq 2$ – умеренно загрязненные;

$2 \leq I_{geo} \leq 3$ – средне загрязненные;

$3 \leq I_{geo} \leq 4$ – сильно загрязненные;

$4 \leq I_{geo} \leq 5$ – сильно-чрезмерно загрязненные осадки;

$5 < I_{geo}$ – чрезмерно загрязненные осадки [38].

Для оценки геохронологии стратификации донных отложений на ст. 12, 19, 27 нами использованы результаты исследования вертикального распределения ^{137}Cs , $^{239+240}\text{Pu}$ и ^{90}Sr в осадках Севастопольской бухты, представленные в работах [18–20]. Для оценки возраста осадка на ст. 12, 19 использовалась скорость накопления, равная 2,4 мм/год, а для ст. 27 – 4,6 мм/год. Данные о скорости были использованы для расчета даты отложения слоя осадка по следующей формуле [18]:

$$\text{Год} = 2016 - \frac{\text{глубина слоя осадка, см}}{\text{скорость осадконакопления, см}\cdot\text{год}^{-1}}$$

Таким образом, слой осадка 0–1 см на ст. 12 и ст. 19 накапливался за четыре года, а на ст. 27 в районе Константиновского равелина в течение двух лет.

Коэффициенты корреляции, а также их достоверность рассчитывались с помощью программы *Statistica*. Выбранный в работе уровень достоверности полученных коэффициентов корреляции составил 95 %.

Результаты и обсуждение

Согласно исследованиям [3, 6, 8] донные отложения Севастопольской бухты представлены в основном мелкодисперсной илистой фракцией: песчаными алеврито-пелитами и заиленными ракушняками. Черты пространственного распределения фракционного состава осадков Севастопольской бухты связаны с особенностями паводкового характера реки Черной, обуславливающей качественную и пространственную неоднородность поступающего в бухту терригенного материала. Накопление крупнозернистого материала в кутовой части определяется лавинной седиментацией [40], а на выходе из бухты и вдоль береговой полосы – абразионной деятельностью [6]. В центральной части скорости поступления терригенного материала ослабевают, что приводит к накоплению мелкодисперсных фракций [6]. Кроме того, авторами установлено, что доля илистой фракции в поверхностном слое (0–5 см) донных отложений бухты возросла в среднем в 1,5 раза с 60,5 % в 2001 до 83,4 % в 2016 г., что указывает на заиление бухты. Выявленный факт может способствовать накоплению различного рода веществ, в том числе загрязняющих, так как мелкодисперсные илы обладают большей аккумулятивной способностью, чем песчано-гравийные отложения.

Анализ пространственного распределения тяжелых металлов в поверхностном слое, выполненный на основе данных, полученных в 2016 г., позволил выделить зоны их повышенного содержания для различных участков бухты. Отмечено, что максимальные концентрации исследуемых элементов наблюдаются преимущественно в донных отложениях Южной бухты в ее северной (Co, Zn, Fe, Ti, V) и южной (Cu и Pb) частях, а также в центральной и восточной частях Севастопольской бухты (Ni, Cr). В западной части бухты и на выходе из нее концентрации металлов минимальны. Характер пространственного распределения исследуемых элементов в поверхностном слое донных отложений бухты послужил определяющим фактором при выборе станций для отбора колонок. Проведенный корреляционный анализ между концентрацией загрязняющих элементов в слое (0–5 см) и геохимическими характеристиками осадка выявил наличие статистически значимой положительной корреляции с содержанием органического углерода ($r = 0,5–0,9$) для Pb, Zn, Cu, а с илистой фракцией – для Ni ($r = 0,6$).

Донные отложения на ст. 4а были представлены илистыми песками с включением ракуши и ракушечного детрита. Содержание $C_{\text{орг}}$ изменялось от 1,98 % в слое 4–6 см до 2,8 % в слое 8–10 см (рис. 2). Основным фактором,

определяющим как гидролого-гидрохимические особенности вод данного района, так и особенности формирования и состава донных отложений, является близость расположения ТЭЦ. Слив пресных теплых вод и особенности рельефа дна также способствуют формированию градиента концентраций между придонным и поверхностным слоями. В результате это приводит к развитию гипоксии в водной толще, а в донных осадках – к накоплению органического углерода, других загрязняющих вещества и возникновению анаэробных условий [41].

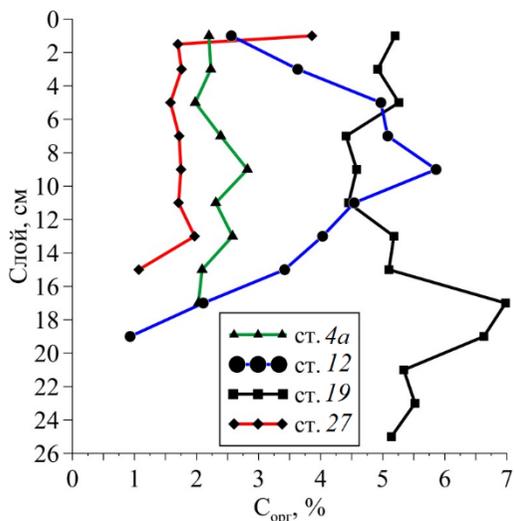


Рис. 2. Вертикальное распределение концентраций $C_{орг}$ в донных отложениях Севастопольской бухты

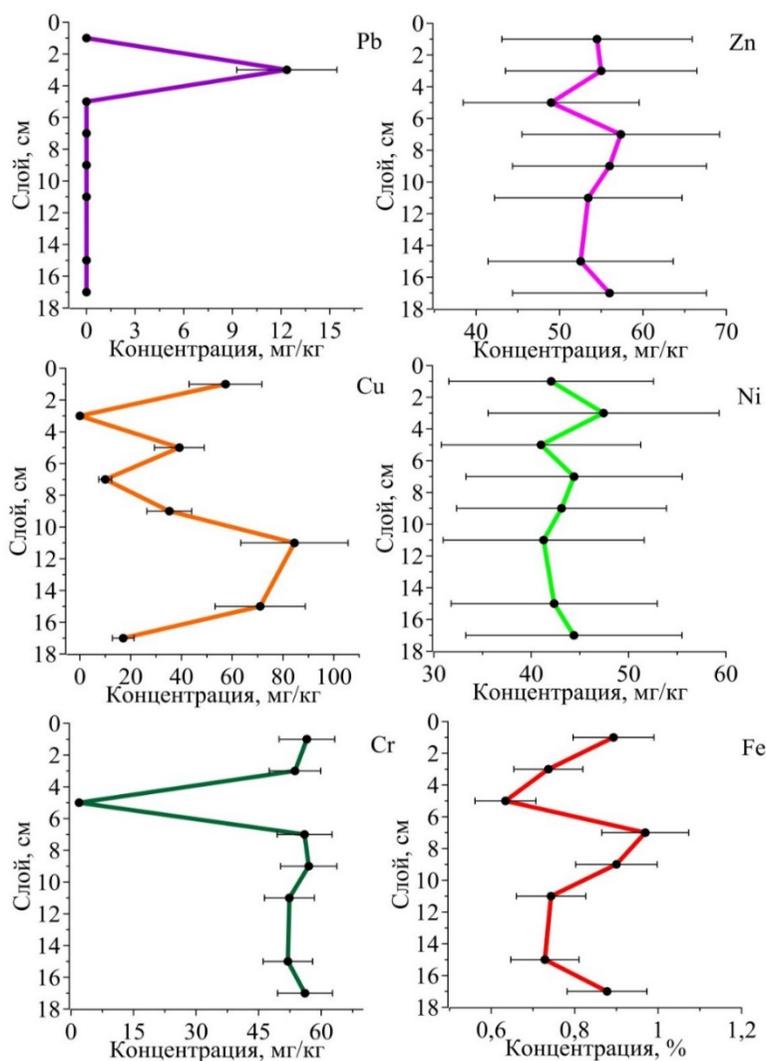
Fig. 2. Vertical distribution of $C_{орг}$ concentrations in the bottom sediments of the Sevastopol Bay

Особенности вертикального распределения металлов на ст. 4a показаны на рис. 3. Установлено, что максимальные концентрации таких элементов, как Pb, Zn, Ni и Fe, отмечены на горизонтах 2–4 см и 6–8 см. Отмечено, что для Pb и Ni в слое 0–4 см отмечается снижение концентраций, а для Cu, Zn, Cr и Fe – наоборот, повышение. Средняя положительная корреляция (0,5) с содержанием $C_{орг}$ наблюдалась для Zn, Cr, Ti и Fe (рис. 4). В целом анализ вертикального распределения металлов на ст. 4a показал, что значения концентраций металлов, за исключением Cu, ниже аналогичных для прибрежных районов Крымского п-ова [42].

Анализ полученных значений КО показал, что для донных отложений на ст. 4a отмечено умеренное накопление Cr, Zn и Ni, а для Cu – умеренно-тяжелое и тяжелое (1–11). В то же время для Cr, Zn и Ni наблюдается незначительное уменьшение накопления в последнее время, а для Cu – наоборот, увеличение (таблица). Судя по значениям параметра I_{geo} , отложения на ст. 4a можно считать практически не загрязненными: среднее значение I_{geo} составило – 1,45.

Рассчитанные величины коэффициента обогащения (КО) для тяжелых металлов в отложениях Севастопольской бухты
 Calculated values of the enrichment factor (EF) for trace metals in the sediments of the Sevastopol Bay

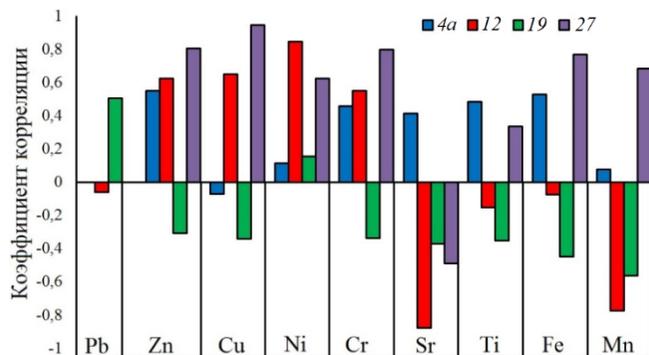
№ станции / No. of station	КО в слое осадка, см / EF in the sediment layer, cm												
	0–2	2–4	4–6	6–8	8–10	10–12	12–14	14–16	16–18	18–20	20–22	22–24	24–26
	<i>Для Pb / For Pb</i>												
4a	-	4,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12	-	-	-	4,8	10,3	2,4	22,5	21,0	8,9	5,9	-	-	-
19	58,9	71,4	64,1	72,7	63,0	58,9	69,2	144,0	137,7	110,9	100,3	135,7	58,9
27	63,1	-	-	-	-	-	-	-	5,2	-	-	-	-
	<i>Для Zn / For Zn</i>												
4a	3,4	4,2	4,3	3,3	3,5	4,0	4,0	3,6	-	-	-	-	-
12	9,3	4,9	5,7	5,9	6,1	5,9	5,7	4,9	3,2	2,5	-	-	-
19	6,7	6,4	6,3	6,2	6,2	6,5	7,3	7,6	7,0	7,1	7,3	7,5	6,7
27	7,1	4,1	4,1	4,1	4,1	5,2	5,0	4,9	8,5	-	-	-	-
	<i>Для Cu / For Cu</i>												
4a	6,4	-	6,1	1,0	3,9	11,2	9,6	1,9	-	-	-	-	-
12	8,0	10,6	15,7	19,2	21,6	13,1	16,3	5,2	0,8	14,1	-	-	-
19	32,6	17,9	25,5	33,2	89,7	22,4	19,6	24,3	22,1	32,4	20,5	30,4	32,6
27	23,3	2,8	2,8	4,4	-	9,3	10,0	3,2	-	-	-	-	-
	<i>Для Cr / For Cr</i>												
4a	3,5	4,1	0,2	3,2	3,5	3,9	4,0	3,6	-	-	-	-	-
12	4,0	3,5	3,4	3,5	3,5	3,1	4,3	3,4	2,5	3,0	-	-	-
19	2,6	2,4	2,7	3,3	2,8	2,6	2,8	3,3	3,5	3,2	3,0	3,4	2,6
27	2,9	3,9	3,7	3,4	3,1	4,6	4,0	4,0	4,8	-	-	-	-
	<i>Для Ni / For Ni</i>												
4a	3,8	5,2	5,2	3,7	3,8	4,5	4,7	4,1	-	-	-	-	-
12	3,3	3,3	3,3	3,9	4,0	2,5	4,7	3,7	2,3	1,3	-	-	-
19	2,4	2,1	2,5	3,4	2,8	2,5	2,3	3,9	3,9	3,4	2,9	4,4	2,4
27	2,7	3,1	3,4	3,0	2,3	5,1	4,1	3,4	3,4	-	-	-	-



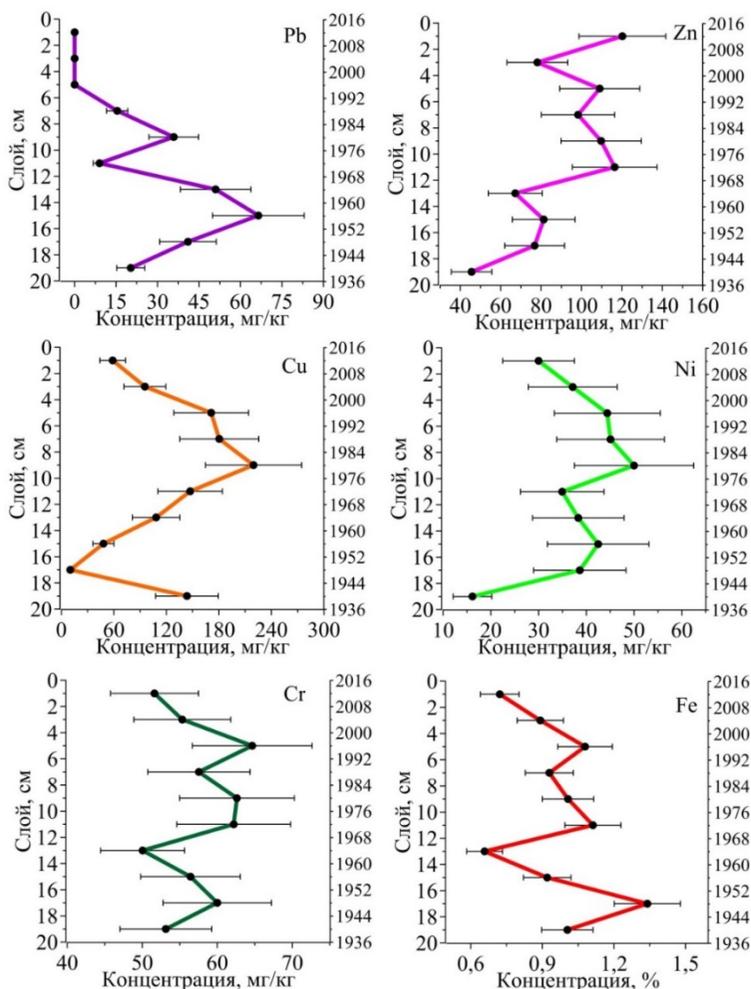
Р и с. 3. Вертикальное распределение металлов: свинца, цинка, меди, никеля, хрома (мг/кг) и железа (%) в донных отложениях Севастопольской бухты (ст. 4а)

Fig. 3. Vertical distribution of metals: lead, zinc, copper, nickel, chromium (mg/kg) and iron (%) in the bottom sediments of the Sevastopol Bay (station 4a)

Станция 12 расположена в центральной части Севастопольской бухты на траверзе бухты Голландия (см. рис. 1). Отложения представлены темно-серыми и черными илами с включениями ракушечного детрита и запахом нефтепродуктов. В вертикальном распределении концентрации $S_{орг}$ можно выделить два долговременных периода: 1) интенсивное накопление органического вещества в период с начала 40-х до середины 80-х гг. XX в. – концентрация $S_{орг}$ увеличилась от 0,93 % в слое 18–19 см до 5,86 % в слое 8–10 см; 2) уменьшение темпов накопления органики в донных отложениях в период с середины 80-х гг. XX в. до момента отбора проб в 2016 г. – концентрация $S_{орг}$ уменьшилась почти в 2,5 раза (от 5,86 до 2,56 %).



Р и с. 4. Коэффициенты корреляции концентраций металлов с содержанием C_{org}
Fig. 4. Correlation coefficients of metal concentrations with the C_{org} content



Р и с. 5. Вертикальное распределение металлов: свинца, цинка, меди, никеля, хрома (мг/кг) и железа (%) в донных отложениях Севастопольской бухты (ст. 12)
Fig. 5. Vertical distribution of metals: lead, zinc, copper, nickel, chromium (mg/kg) and iron (%) in the bottom sediments of the Sevastopol Bay (station 12)

Вертикальные профили металлов на ст. 12 показаны на рис. 5. Для большинства элементов отмечена неоднородность вертикального распределения и наличие нескольких пиков концентраций.

Для Ni, Cu, Cr, Fe и Pb наблюдается рост концентрации в нижних слоях осадка (8–18 см) и уменьшение ее значений в период с середины 80-х гг. XX в. (0–10 см) для Ni, Cu, Pb и с середины 90-х гг. (0–6 см) для Fe и Cr. Максимальные концентрации Ni (50 мг/кг) и Cu (220 мг/кг) отмечены для слоя 8–10 см, что также хорошо согласуется с вертикальным распределением содержания $C_{орг}$. Как результат, для этих элементов отмечены максимальные значения корреляции 0,8 и 0,7 соответственно (см. рис. 4). Для таких элементов, как Fe, Cr и Ni, концентрации не превышают значений, полученных для отложений шельфа Крыма, для Cu – превышают по всей длине колонки, для Pb – превышают в слоях 8–10 и 12–20 см, а для Zn – в слоях 0–2 и 4–12 см. Установлено, что Zn – единственный металл, концентрации которого на ст. 12 продолжают расти с 40-х гг. XX в., а уровень его накопления изменился с незначительного до умеренно-тяжелого.

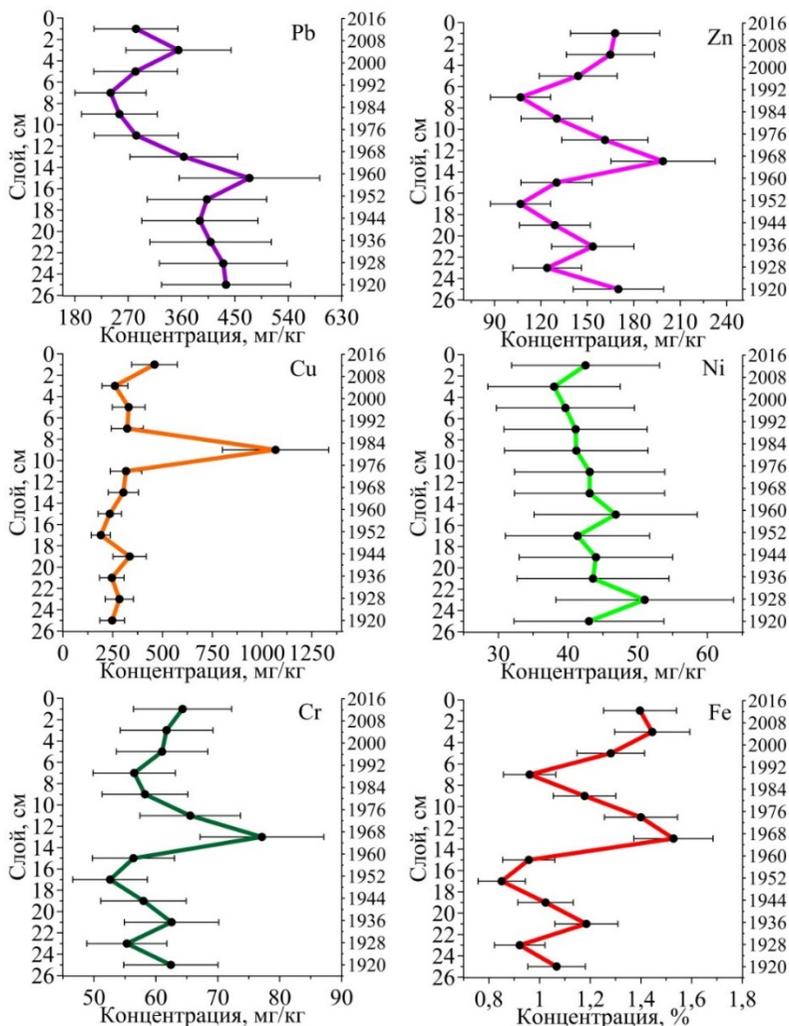
Согласно оценкам КО, в донных отложениях на ст. 12 отмечается умеренное накопление Zn (5), Cr (3), Ni (3) и тяжелое Cu (12) (таблица). Анализ значений параметра I_{geo} показал, что донные отложения на ст. 12, за исключением Cu и Pb (умеренное загрязнение), почти не загрязнены исследуемыми металлами.

Станция 19 расположена в центральной части Южной бухты. Известно, что Южная бухта считается одной из самых загрязненных [6, 12, 24]. Плотное расположение стоянок, а также участков для ремонта военных и гражданских судов по ее берегам, большое количество источников поступления коммунальных и ливневых стоков, в том числе аварийных и без очистки, слабый водообмен и большая протяженность береговой полосы привели к негативным изменениям в экосистеме Южной бухты. Донные отложения на этом участке представлены мелкодисперсными пелитовыми илами с незначительными включениями ракушечного детрита, угольной примеси и ярко выраженным запахом нефтепродуктов. Интенсивное поступление органического вещества с канализационными и ливневыми стоками и изолированность от ветро-волнового воздействия привели к тому, что донные отложения начали интенсивно накапливать и удерживать различные загрязняющие вещества, в том числе и тяжелые металлы. Кроме того, интенсивное поступление органического вещества с городскими и ливневыми стоками приводит к активному потреблению кислорода в придонном слое вод и развитию анаэробных условий в верхнем слое донных отложений [9].

Вертикальное распределение $C_{орг}$ на ст. 19 неоднородно. В слое 16–26 см наблюдается рост концентрации органического углерода, что, по-видимому, относится к периоду индустриализации в СССР в 30–40-х гг. XX в. В промежутке с 50-х до 80-х гг. XX в. концентрация снизилась с 6,98 до 4,41 %, а затем, с конца 90-х, постепенно стала увеличиваться до 5,2 % к 2016 г.

В вертикальном профиле отложений на ст. 19 (рис. 6) для исследуемых элементов проявляются пики максимальных концентраций в различных сегментах: для Zn (200 мг/кг), Cr (77 мг/кг), Fe (1,5 %) в слое 12–14 см, а для Pb (475 мг/кг) и Ni (47 мг/кг) в слое 14–16 см. Такие неоднородности относятся

к определенным участкам толщи донных отложений. Согласно оценкам, предложенным в работах [18–20], эти концентрации предположительно датируются 60–70-ми гг. XX в. и относятся к периоду промышленного роста в СССР. В настоящее время концентрации всех исследуемых тяжелых металлов, за исключением Pb, продолжают расти. Установлено, что уровень максимальных концентраций Pb, Cu и Zn на ст. 19 значительно превышает значения, полученные для донных отложений шельфа Крыма [42].



Р и с. 6. Вертикальное распределение металлов: свинца, цинка, меди, никеля, хрома (мг/кг) и железа (%) в донных отложениях Севастопольской бухты (ст. 19)

F i g. 6. Vertical distribution of metals: lead, zinc, copper, nickel, chromium (mg/kg) and iron (%) in the bottom sediments of the Sevastopol Bay (station 19)

Согласно оценкам КО, для донных отложений Южной бухты характерен чрезвычайно тяжелый уровень накопления Pb (59–144), очень тяжелый и тяжелый – Cu (18–90) и умеренно-тяжелый – Zn (6–7). По значению параметра

I_{geo} можно сказать, что отложения сильно загрязнены свинцом (3,3–4,3), средне загрязнены медью (1,4–3,9) и умеренно загрязнены цинком (–0,2–0,7).

Станция 27 расположена в западной части Севастопольской бухты на траверзе бухты Матюшенко. Станция расположена на фарватере, поэтому удалена от прямого поступления ливневых и хозяйственно-бытовых сточных вод. Поскольку станция расположена вблизи выхода из бухты, водообмен с открытым морем здесь самый интенсивный в Севастопольской бухте. Повышенные значения высот волн для различных направлений ветра [43], наличие вихревых образований [12] и, как следствие, высокая абразивная деятельность в береговой зоне [6] определяют особый литодинамический режим данного участка. В результате донные отложения на ст. 27 представлены глинистыми илами с ракушкой и ракушечным детритом (содержание фракции с размером частиц более 1 мм составило 3–35 %).

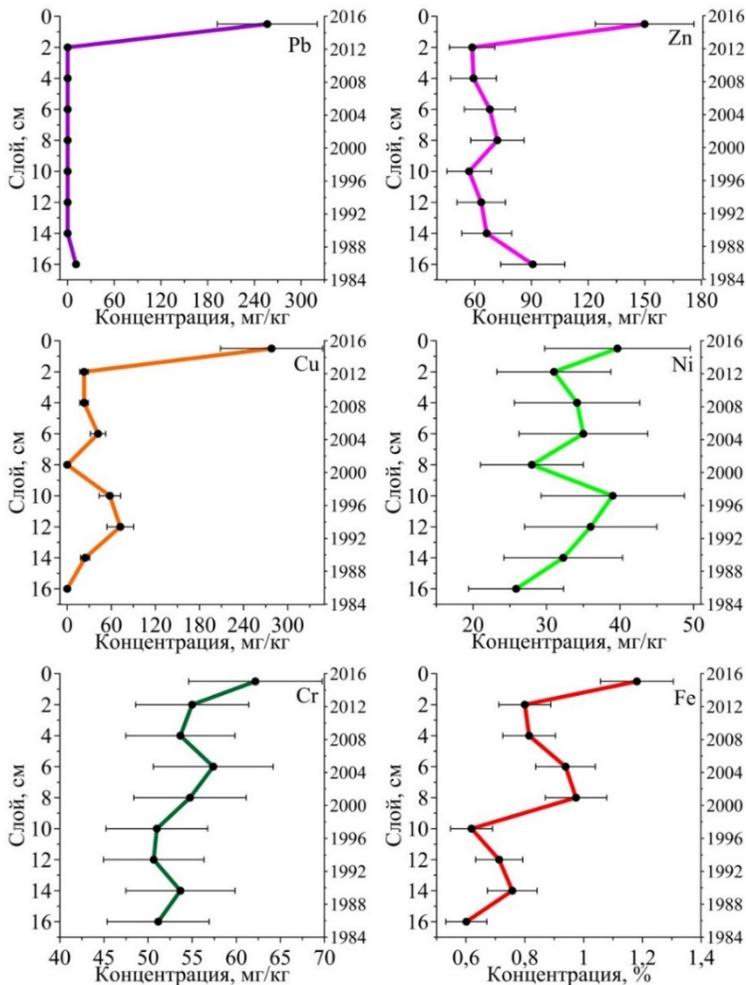


Рис 7. Вертикальное распределение металлов: свинца, цинка, меди, никеля, хрома (мг/кг) и железа (%) в донных отложениях Севастопольской бухты (ст. 27)

Fig. 7. Vertical distribution of metals: lead, zinc, copper, nickel, chromium (mg/kg) and iron (%) in the bottom sediments of the Sevastopol Bay (station 27)

Вертикальное распределение $C_{\text{орг}}$ на ст. 27 достаточно однородно со средним значением содержания 1,7 %. Исключение составляет верхний (0–1 см) тонкозернистый слой наилка, концентрация $C_{\text{орг}}$ в котором составила 3,86 %. По-видимому, такое содержание органики объясняется повышенной сорбционной способностью мелкозернистых пелитовых илов. Такие особенности геохимического состава отложений напрямую определяют вертикальное распределение металлов в осадке (рис. 7), а коэффициент корреляции с вертикальным распределением $C_{\text{орг}}$ средний для Mn (0,7) и Ni (0,6) и высокий для Cu (0,9), Zn, Cr и Fe (0,8) (см. рис. 4).

Расположение максимумов концентрации в верхнем слое (0–1 см) отложений характерно для Pb, Zn, Cu, Cr, Ni, Fe (рис. 7). Полученные в этой работе величины существенно превышают значения в прибрежных районах Крыма [42]: для Pb – в 11 раз, для Cu – в 9 раз, для Zn – в 2 раза. При этом, уже в слое 1–2 см концентрации таких элементов, как Pb, Zn, Cu и Fe, на порядок меньше. Анализ вертикального распределения металлов показал, что, если не брать в расчет верхний слой осадка, для Pb, Zn и Cu в последние годы наблюдается уменьшение концентраций, а для Cr, Ni, Fe – увеличение. За исключением верхнего слоя, для которого отмечено тяжелое накопление металлов (среднее значение КО = 20), для всех элементов характерно умеренное (3,4) накопление (таблица), а уровень загрязнения – незначительный (среднее значение $I_{\text{geo}} = -0,95$).

Выводы

Исследованы особенности вертикального распределения ряда тяжелых металлов (Pb, Zn, Cu, Ni, Cr и Fe) в донных отложениях различных участков Севастопольской бухты. При исследовании вертикального распределения тяжелых металлов в донных отложениях Севастопольской бухты для каждой колонки осадка рассмотрены максимальные, минимальные и средние концентрации данных элементов в сравнении с их содержанием в донных отложениях шельфа Крымского п-ова.

Проведена геохронология распределения тяжелых металлов в донных отложениях, выполненная на основе результатов исследования вертикальных профилей ^{137}Cs , $^{239+240}\text{Pu}$ и ^{90}Sr в осадках Севастопольской бухты. Установлено, что пики максимумов концентрации металлов относились к периодам интенсивных техногенных нагрузок во второй половине XX в., а концентрации Cu, Zn, Cr и Fe продолжали расти до 2016 г. Отмечено, что интенсивность накопления металлов определяется расположением источников поступления литогенной и биогенной составляющих (ливневые и коммунальные стоки), а также непосредственной близостью к источникам загрязняющих веществ. Кроме того, установлена значимая на уровне достоверности 95 % положительная корреляция распределения исследуемых металлов с геохимическими свойствами отложений на примере концентраций $C_{\text{орг}}$. Для оценки вклада антропогенных источников в загрязнение донных отложений относительно среднего состава элементов в земной коре в работе использовались такие показатели, как коэффициент обогащения и индекс геоаккумуляции. Анализ полученных значений параметра КО показал, что в донных отложениях бухты уровень обогащения увеличивается от умеренного (4) и умеренно-тяжелого (5) в кутовой восточной

части Севастопольской бухты до очень тяжелого (27) и чрезвычайно тяжелого (90) в Южной бухте. Величины I_{geo} указывают на то, что донные отложения в восточной и западной частях почти не загрязнены, в центральной части умеренно загрязнены медью и свинцом, а в Южной бухте – средне загрязнены медью и сильно загрязнены свинцом. Кроме того, если уровень накопления свинца и цинка уменьшается, то меди, наоборот, растет до 2016 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буфетова М. В., Фень О. Н. Оценка загрязнения донных отложений Азовского моря тяжелыми металлами // Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. 2016. № 3. С. 45–51.
2. Палеолимнологическая реконструкция техногенного воздействия на экосистему оз. Большой Вудъявр (Кировск, Мурманская область, Артика): новые геохимические данные / З. И. Слукковский [и др.] // Экология урбанизированных территорий. 2020. № 4. С. 96–107. doi:10.24412/1816-1863-2020-4-96-107
3. Влияние физико-химических характеристик донных осадков на распределение микроэлементов на примере бухт Севастополя (Чёрное море) / А. С. Романов [и др.] // Экология моря. 2007. Вып. 73. 85–90.
4. Геохимические характеристики донных отложений акватории Каламитского залива Черного моря / К. И. Гуров [и др.] // Морской гидрофизический журнал. 2014. № 5. С. 69–80.
5. Гидролого-гидрохимический режим Севастопольской бухты и его изменения под воздействием климатических и антропогенных факторов / В. А. Иванов [и др.]. Севастополь, 2006. 90 с.
6. Овсяный Е. И., Романов А. С., Игнатьева О. Г. Распределение тяжелых металлов в поверхностном слое донных осадков Севастопольской бухты (Черное море) // Морской экологический журнал. 2003. № 2, т. II. С. 85–93.
7. Organic carbon and oil hydrocarbons in bottom sediments of Sevastopol Bay (the Black Sea) / Т. S. Osadchaya [et al.] // Морской экологический журнал. 2003. № 2, т. II. С. 94–101.
8. Орехова Н. А., Коновалов С. К. Полярография донных осадков Севастопольской бухты // Морской гидрофизический журнал. 2009. № 2. С. 52–66.
9. Орехова Н. А., Коновалов С. К. Кислород и сульфиды в донных отложениях прибрежных районов Севастопольского региона Крыма // Океанология. 2018. Т. 58, № 5. С. 739–750. doi:10.1134/S0030157418050106
10. Овсяный Е. И., Котельянец Е. А. Особенности распределения мышьяка и тяжелых металлов в толще осадков Севастопольской бухты // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. Севастополь : МГИ, 2010. Вып. 22. С. 296–302.
11. Миронов О. Г., Кирюхина Л. Н., Алёмов С. В. Санитарно-биологические аспекты экологии севастопольских бухт в XX веке. Севастополь, 2003. 185 с.
12. Осадчая Т. С., Алёмов С. В., Шадрин Т. В. Экологическое качество донных осадков Севастопольской бухты: ретроспектива и современное состояние // Экология моря. 2004. Вып. 66. С. 82–87.
13. Санитарно-биологические исследования в прибрежной акватории региона Севастополя / Под ред. О. Г. Миронова. Севастополь : ЭКОСИ-Гидрофизика, 2009. 192 с.
14. Оценка экологического состояния севастопольских бухт Черного моря по основным химическим и микробиологическим критериям / С. И. Рубцова [и др.] // Морской экологический журнал. 2013. Т. XII, № 2. С. 38–50.
15. Санитарно-биологические исследования прибрежных акваторий юго-западного Крыма в начале XXI века. Симферополь : ИП «АРИАЛ», 2018. 270 с.

16. Соловьёва О. В., Тихонова Е. А. Динамика содержания органического вещества в донных отложениях портовых акваторий Севастополя // Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. Биология. Химия. 2018. Т. 4 (70). № 4. С. 196–206.
17. Полициклические ароматические углеводороды в донных отложениях зоны смешения река – море на примере реки Черной и Севастопольской бухты (Черное море) / О. В. Соловьёва [и др.] // Морской гидрофизический журнал. 2021. Т. 37, № 3. С. 362–372. doi:10.22449/0233-7584-2021-3-362-372
18. Полихлорбифенилы в компонентах экосистемы Севастопольской бухты / Н. В. Жерко [и др.] // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. Севастополь, 2001. Вып. 2. С. 153–158.
19. Биогеохимические механизмы формирования критических зон в Черном море в отношении загрязняющих веществ / В. Н. Егоров [и др.] // Морской экологический журнал. 2013. Т. XII, № 4. С. 5–26.
20. Оценка скорости седиментации и осадконакопления в прибрежных и глубоководных акваториях Черного моря с использованием природных и антропогенных (чернобыльских) радионуклидов / Н. Ю. Мирзоева [и др.] // Система Черного моря. М. : Научный мир, 2018. С. 659–670. doi:10.29006/978-5-91522-473-4.2018
21. Малахова Л. В. Полихлорированные бифенилы и органический углерод в донных отложениях Севастопольской и Балаклавской бухт (Черное море) // Морской экологический журнал. 2013. Т. 12, № 1. С. 52–58.
22. Содержание хлороорганических соединений в компонентах экосистемы реки Черной и оценка их выноса в Севастопольскую бухту в зимний сезон 2020 года / Л. В. Малахова [и др.] // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2020. № 5. С. 7–14. doi:10.17513/mjprfi.13061
23. Копытов Ю. П., Минкина Н. И., Самышев Э. З. Уровень загрязненности воды и донных отложений Севастопольской бухты (Черное море) // Системы контроля окружающей среды. 2010. № 14. С. 199–208.
24. Минкина Н. И., Самышев Э. З., Копытов Ю. П. Многолетние изменения уровня загрязнения и развития планктона в Севастопольской бухте // Системы контроля окружающей среды. 2015. № 1 (21). С. 82–93.
25. Buat-Menard P., Chesselet R. Variable influence of atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter // Earth and Planetary Science Letters. 1979. Vol. 42, iss. 3. P. 399–411. [http://dx.doi.org/10.1016/0012-821X\(79\)90049-9](http://dx.doi.org/10.1016/0012-821X(79)90049-9)
26. Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 555–571.
27. Sedimentary and geochemical characterization and provenance of the Portuguese continental shelf soft-bottom sediments / R. Martins [et al.] // Journal of Marine Systems. 2012. Vol. 91, iss. 1. P. 41–52. doi:10.1016/j.jmarsys.2011.09.011
28. Barbieri M. The Importance of Enrichment Factor (EF) and Geoaccumulation Index (Igeo) to Evaluate the Soil Contamination // Journal of Geology & Geophysics. 2016. Vol. 5, iss. 1. 1000237. doi:10.4172/2381-8719.1000237
29. Salomons W., Förstner U. Metals in the Hydrocycle. Berlin ; Heidelberg : Springer, 1984. 352 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-69325-0>
30. Arsenic, trace metals, and organic micro contaminants in sediments from the Pechora Sea, Russia / D. H. Loring [et al.] // Marine Geology. 1995. Vol. 128, iss. 3–4. P. 153–167. [https://doi.org/10.1016/0025-3227\(95\)00091-C](https://doi.org/10.1016/0025-3227(95)00091-C)
31. Reimann C., de Caritat P. Intrinsic flaws of element enrichment factors (EFs) in environmental geochemistry // Environmental Science and Technology. 2000. Vol. 34, iss. 24. P. 5084–5091. <https://doi.org/10.1021/es001339o>
32. Blouidi M. K., Duplay J., Quaranta G. Heavy metal contamination of coastal lagoon sediments by anthropogenic activities: the case of Nador (East Morocco) // Environmental Geology. 2009. Vol. 56, iss. 5. P. 833–843. <https://doi.org/10.1007/s00254-007-1184-x>

33. Heavy metal contamination in western Xiamen Bay sediments and its vicinity, China / L. Zhang [et al.] // *Marine Pollution Bulletin*. 2007. Vol. 54, iss. 7. P. 974–982. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2007.02.010>
34. *Lee C.-L., Fang M.-D., Hsieh M.-T.* Characterization and distribution of metals in surficial sediments in Southwestern Taiwan // *Marine Pollution Bulletin*. 1998. Vol. 36, iss. 6. P. 464–471. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(98\)00006-X](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(98)00006-X)
35. *Taylor S. R.* Abundance of chemical elements in the continental crust: A new table // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1964. Vol. 28, iss. 8. P. 1273–1285. doi:10.1016/0016-7037(64)90129-2
36. Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters / D. D. Macdonald [et al.] // *Ecotoxicology*. 1996. Vol. 5, iss. 4. P. 253–278. <https://doi.org/10.1007/BF00118995>
37. *Acevedo-Figueroa D., Jiménez B. D., Rodríguez-Sierra C. J.* Trace metals in sediments of two estuarine lagoons from Puerto Rico // *Environmental Pollution*. 2006. Vol. 141, iss. 2. P. 336–342. doi:10.1016/j.envpol.2005.08.037
38. *Müller G.* Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins: Veränderungen seit 1971 // *Umschau in Wissenschaft und Technik*. 1979. Vol. 79, no. 24. P. 778–783.
39. *Ruiz F.* Trace metals in estuarine sediments from the southwestern Spanish coast // *Marine Pollution Bulletin*. 2001. Vol. 42, iss. 6. P. 481–489. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(00\)00192-2](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(00)00192-2)
40. *Лисицын А. П.* Маргинальный фильтр океанов // *Океанология*. 1994. Т. 34, № 5. С. 735–747.
41. *Орехова Н. А., Вареник А. В.* Современный гидрохимический режим Севастопольской бухты // *Морской гидрофизический журнал*. 2018. Т. 34, № 2. С. 134–146. doi:10.22449/0233-7584-2018-2-134-146
42. *Gurov K. I., Kurinnaya Yu. S., Kotelyanets E. A.* Features of accumulation and spatial distribution of microelements in bottom sediments of the Crimea coastal regions // *Processes in GeoMedia—Volume III* / T. Chaplina (ed.). Cham : Springer, 2021. P. 119–130. (Springer Geology). https://doi.org/10.1007/978-3-030-69040-3_12
43. Математическое моделирование ветрового волнения в Севастопольской бухте / Д. В. Алексеев [и др.] // *Морской гидрофизический журнал*. 2012. № 1. С. 75–84.

Об авторах:

Гуров Константин Игоревич, младший научный сотрудник, отдел биогеохимии моря, ФГБУН ФИЦ МГИ (299011, Россия, г. Севастополь, ул. Капитанская, д. 2), **ORCID ID: 0000-0003-3460-9650**, **ResearcherID: L-7895-2017**, gurovki@gmail.com

Котельянец Екатерина Александровна, младший научный сотрудник, отдел гидрофизики шельфа, ФГБУН ФИЦ МГИ (299011, Россия, г. Севастополь, ул. Капитанская, д. 2), **ResearcherID: AAA-8699-2019**, plistus@mail.ru