

Тяжелые металлы в донных осадках шельфа северо-восточной части Черного моря в современный период

И. В. Кораблина [✉], Т. О. Барабашин, Н. И. Каталевский

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии», Азово-Черноморский филиал, Ростов-на-Дону, Россия
[✉]korablina_i_v@azniirkh.ru

Поступила в редакцию 08.04.2021 г., после доработки – 28.05.2021 г.

Цель. Цель исследования – изучение накопления тяжелых металлов в слое 0–2 см донных осадков шельфа северо-восточной части Черного моря за период 2000–2020 гг.; выявление участков дна моря, подверженных повышенной антропогенной нагрузке, путем комплексной оценки степени их загрязнения с учетом гранулометрического состава.

Методы и результаты. Пробы донных отложений отбирались ежегодно (2000–2020 гг.) из поверхностного слоя (0–2 см) на одних и тех же станциях сетки наблюдений, что обеспечило высокую репрезентативность исследования. Обнаруженные концентрации металлов сравнивались с их содержанием в земной коре и фоновыми значениями. Оценивались динамика и тенденции содержания отдельных металлов в донных осадках шельфа за весь период наблюдений. Введено понятие средней характерной концентрации элемента, показан порядок ее расчета. Проведен анализ загрязнения донных осадков с учетом средней характерной концентрации элемента в различных гранулометрических типах донных отложений за весь период наблюдений. Выявлено увеличение среднего содержания свинца, цинка и хрома от начала периода наблюдений к 2020 г., обнаружена сезонная динамика содержания этих элементов на всей обследованной акватории (а также железа на отдельных участках).

Выводы. Обнаружены неоднократные случаи превышения концентраций свинца, марганца и хрома над их содержанием в земной коре, единичные – для цинка и меди. Определены тенденции изменения содержания отдельных металлов в обследованных донных осадках: концентрация свинца увеличилась в 1,2 раза, цинка – в 1,6 раза, хрома – в 2 раза, концентрации железа, марганца и меди – практически неизменны. Показана сезонная динамика содержания цинка, хрома, свинца и железа. Для ряда металлов обнаружены случаи превышения абсолютного содержания над средней характерной концентрацией. Определены районы, подверженные антропогенной нагрузке, выявлены места возможного локального поступления в водоем контролируемых элементов. Во временном разрезе наиболее загрязненными оказались донные осадки, отобранные в 2019 г.

Ключевые слова: Черное море, донные отложения, шельф, загрязнение, тяжелые металлы, средняя характерная концентрация

Благодарности: работа выполнена в рамках государственной работы «Осуществление государственного мониторинга водных биологических ресурсов во внутренних водах, в территориальном море Российской Федерации, на континентальном шельфе Российской Федерации и в исключительной экономической зоне Российской Федерации, в Азовском и Каспийском морях» (раздел 5 государственного задания ФГБНУ «ВНИРО» № 076-00005-20-02).

Для цитирования: Кораблина И. В., Барабашин Т. О., Каталевский Н. И. Тяжелые металлы в донных отложениях шельфа северо-восточной части Черного моря в современный период // Морской гидрофизический журнал. 2021. Т. 37, № 5. С. 591-609. doi:10.22449/0233-7584-2021-5-591-609

Heavy Metals in the Bottom Sediments of the Black Sea Northwestern Shelf in Recent Years

I. V. Korablina ✉, T. O. Barabashin, N. I. Katalevsky

*FSUE "All-Russian Research Institute of Fisheries and Oceanography", Azov-Black Sea Branch,
Rostov-on-Don, Russia*

✉ korablina_i_v@azniirkh.ru

Purpose. The study is aimed at investigating metal accumulation in the 0–2 cm layer of the bottom sediments of the Black Sea northwestern shelf over 2000–2020, and at identifying the sea bottom areas subjected to the increased anthropogenic load through comprehensive assessment of the degree of their pollution taking into account their granulometric composition.

Methods and Results. The bottom sediments were sampled annually from the 0–2 cm depth at the same stations. The detected metal concentrations were compared with their content in the Earth crust and the background values. The dynamics and trends of the individual metals' content in the shelf bottom sediments were assessed for the whole period of observations. The notion of the average characteristic concentration of an element is introduced; the procedure for its calculation is represented. The pollution of bottom sediments was analyzed with the regard for the element average characteristic concentration in the bottom sediments of various granulometric types. Increase in the average content of lead, zinc and chromium was revealed from the beginning of the observation period to 2020. The seasonal dynamics of these elements was found in the whole water area under study (as well as the iron content at some areas).

Conclusions. Multiple cases of the lead, manganese and chrome concentrations exceeding their content in the Earth crust were recorded; as for zinc and copper, such cases were few and sporadic. The tendencies in variation of the bottom sediments content were determined: the average long-term values of the lead concentration increased by 1.2 times, those of zinc – by 1.6 times, and those of chrome – by 2 times; the concentrations of iron, manganese and copper remained essentially the same. Seasonal dynamics of the zinc, chromium, lead and iron content was shown. For a number of metals, the cases when their absolute content exceeded their average characteristic concentration in the corresponding type of the bottom sediments had been found. The regions subjected to a multifaceted anthropogenic load were identified; the areas of possible local inflow of the monitored elements were revealed. The bottom sediments sampled in 2019 were the most polluted.

Keywords: Black Sea, bottom sediments, shelf, pollution, heavy metals, average characteristic concentration

Acknowledgments: the work was carried out within the framework of the state task "Implementation of state monitoring of aquatic biological resources in internal waters, in the territorial sea of the Russian Federation, on the continental shelf of the Russian Federation and in the exclusive economic zone of the Russian Federation, in the Azov and Caspian seas" (section 5 of the state task of the Federal State Budgetary Scientific Institution "VNIRO" No. 076-00005-20-02).

For citation: Korablina, I.V., Barabashin, T.O. and Katalevsky, N.I., 2021. Heavy Metals in the Bottom Sediments of the Black Sea Northwestern Shelf in Recent Years. *Physical Oceanography*, [e-journal] 28(5), pp. 549-566. doi:10.22449/1573-160X-2021-5-549-566

Введение

При экологическом мониторинге водных объектов в ряде случаев донные отложения являются наиболее информативным объектом исследований [1]. Важным показателем загрязнения любой акватории является содержание металлов в донных отложениях. Это обусловлено тем, что химический состав донных отложений, в отличие от водной среды, несет информацию об общем состоянии экосистемы, а также как о естественной, так и о техногенной составляющих загрязнения в течение длительного периода времени, вместе

с тем при наличии достаточно большого массива данных дает возможность отслеживать более тонкие закономерности динамики загрязненности экосистемы [2]. Данный параметр обязателен для характеристики уровня нагрузки на водоем [3].

Донные отложения представляют собой сложную физико-химическую систему. Твердая фаза представлена минеральным веществом и органическими остатками, жидкая фаза – седиментационной водой, захваченной осадком в процессе его формирования из придонной воды и подверженной трансформации в процессе диагенеза донных отложений [4]. Попав в поверхностные слои воды, тяжелые металлы переходят в процессе переноса и трансформации в конечный пункт цепи – донные отложения. В результате накопления и захоронения их содержание в донных отложениях может намного превышать их концентрацию в водной толще. При этом захоронение в толще осадка не всегда является конечным звеном. Благодаря деятельности микрофлоры тяжелые металлы, превращенные в промежуточные продукты, могут вновь возвращаться в морскую среду. В прибрежных и мелководных зонах под влиянием волновой и ветровой деятельности, а также биологического взмучивания моллюсками донные осадки становятся источником вторичного загрязнения вод [5].

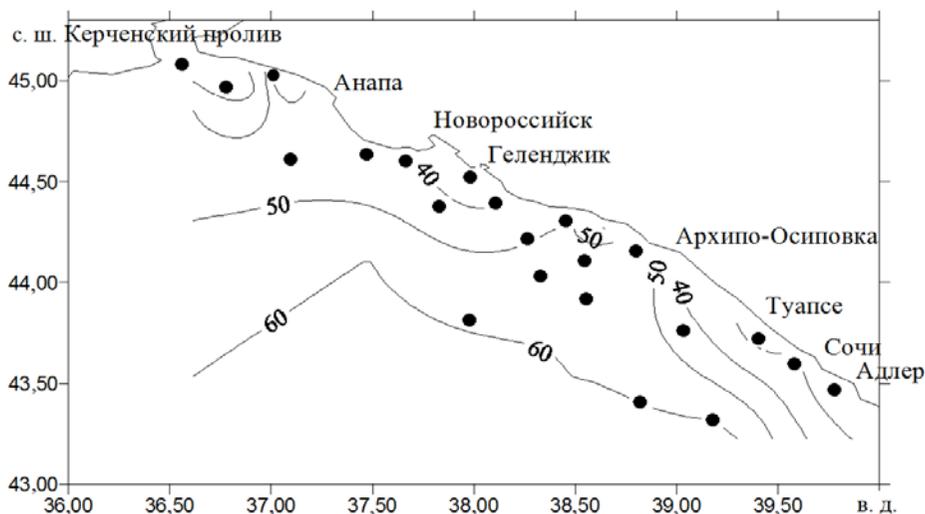
В России интерпретация результатов анализа донных отложений затруднена в связи с отсутствием утвержденных нормативов содержания контролируемых веществ (аналогично ПДК для воды). Поэтому полученную в результате исследований концентрацию этих веществ обычно сравнивают с их средним содержанием в земной коре либо с фоновыми показателями.

В задачу настоящего исследования входили обобщенная оценка содержания тяжелых металлов в донных отложениях северо-восточной части Черного моря после 2000 г. и выявление тенденций изменения пространственного распределения тяжелых металлов с учетом концентраций, характерных для различных гранулометрических типов донных отложений.

Материалы и методы

Работа основана на обобщении материалов, собранных в ходе экспедиционных наблюдений Азово-Черноморского филиала ФГБНУ «ВНИРО» («АзНИИРХ») на шельфе северо-восточной части Черного моря в 2000–2020 гг. Пробы донных отложений отбирались два раза год (в мае – июне и в августе – сентябре) на 22 стандартных станциях с глубин 20–70 м от Керченского предровня до устья р. Мзымта (рис. 1).

По доставке в лабораторию каждая проба тщательно перемешивалась фарфоровой ложкой, извлекались посторонние включения (камни, водоросли и т. д.). Предварительная подготовка включала высушивание до постоянного веса, просеивание через нейлоновое сито, измельчение, таблетирование. Содержание железа, марганца, цинка, хрома свинца и меди определялось методом рентгенофлуоресцентного анализа согласно методике, разработанной в Азово-Черноморском филиале ФГБНУ «ВНИРО» («АзНИИРХ») и утвержденной для мониторинговых природоохранных исследований на федеральном уровне [6, 7], с использованием рентгенспектрометра *Rigaku* (Япония) и аппарата рентгеновского для спектрального анализа «СПЕКТРОСКАН МАКС-GVM» (Россия). Всего было отобрано и обработано более 800 проб донных отложений.



Р и с. 1. Карта-схема станций отбора проб донных отложений на шельфе Черного моря (с изобатами глубин), 2000–2020 гг.

F i g. 1. Schematic map of bottom sediment sampling stations on the Black Sea shelf (with isobaths), 2000–2020

Построение градуировочных характеристик проводилось с использованием сертифицированных аттестованных образцов отечественного производства: состава чернозема типичного (комплект СЧТ) ГСО 2507-83-2509-83; состава дерново-подзолистой супесчаной почвы (комплект СДПС) ГСО 2498-83-2500-83; состава красноземной почвы (комплект СКР) ГСО 250183-2503-83; состава почвы серозема карбонатного (комплект ССК) ГСО 2504-83-2506-83; донного осадка «терригенная глина» (СДО-1) ГСО 1757-80; донного осадка «вулкано-терригенный ил» (СДО-2) ГСО 1756-80; донного осадка «известковый ил» (СДО-3) ГСО 1758-80; донного осадка «карбонатный фоновый ил» (СГХ-1) ГСО 3131-85; донного осадка «аномальный ил» (СГХ-5) ГСО 3133-85.

Результаты и обсуждение

В период наблюдений (2000–2020 гг.) в донных осадках шельфа северо-восточной части Черного моря случаи превышения обнаруженных концентраций марганца над средним содержанием в земной коре отмечались в 2004–2005, 2007–2009 и 2011–2019 гг. с максимальной кратностью, не превышающей 1,3; хрома – в 2005, 2009, 2012, 2014–2020 гг. с кратностью, большей 2. Из перечня контролируемых металлов за 20 лет наблюдений только содержание железа не превысило значимо его содержание в земной коре (табл. 1). Такая неоднородная динамика содержания металлов определялась локальными источниками их поступления. Районирование обследованной акватории с привязкой к возможным источникам антропогенного поступления металлов в море показало, что в период наблюдений максимальные концентрации свинца в донных осадках зарегистрированы в 2004 г. на выходе из Цемесской бухты, меди в 2011 г., железа в 2014 г. и марганца в 2020 г. в Керченском предпроливье, цинка и хрома в 2018 г. на траверзе устья р. Мзымта.

Таблица 1
Table 1

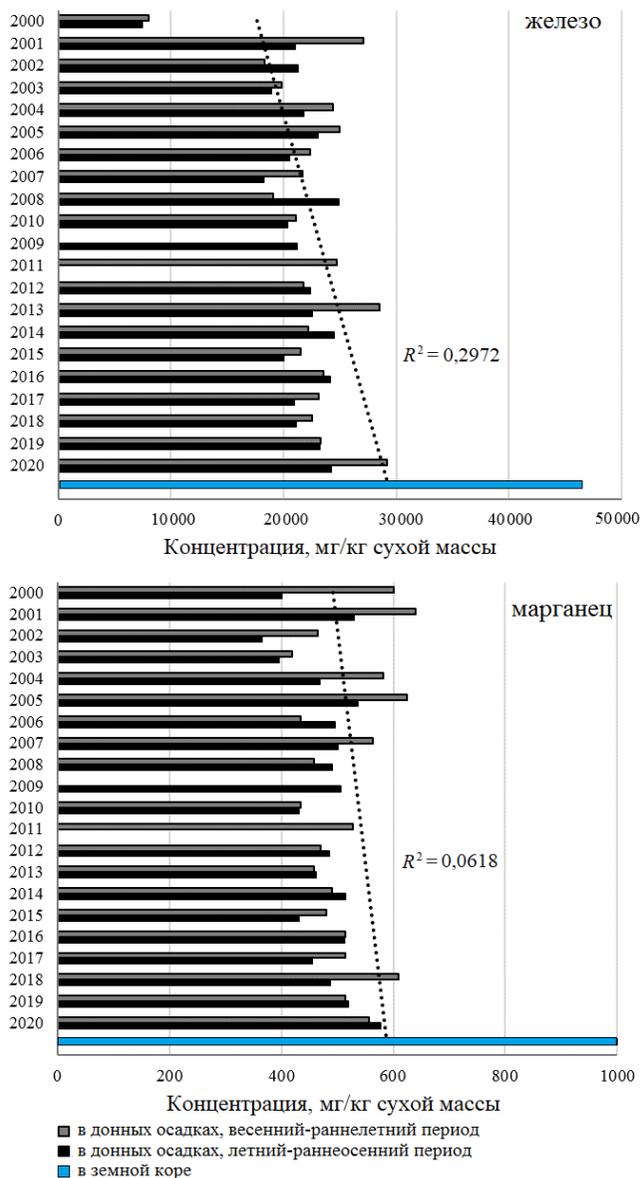
Диапазоны содержания тяжелых металлов, мг/кг сухой массы, в донных отложениях шельфа северо-восточной части Черного моря в 2000–2020 гг.
Ranges of heavy metals content, mg/kg dry weight, in the bottom sediments of the Black Sea northeastern shelf in 2000–2020

Металл / Metal	Содержание в донных отложениях / Content in bottom sediments										
	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Железо / Iron	4320– 22500	8560– 22100	9670– 39230	1479– 37140	1860– 39480	6030– 38580	4420– 39190	4330– 37550	2654– 37210	3728– 39242	3840– 37745
Марганец / Manganese	108– 660	90– 890	54– 680	60– 865	45– 1245	100– 1240	90– 1040	80– 1135	49– 1137	56– 1145	65– 950
Цинк / Zinc	8,0–62	12–72	1,9–48	4,6–87	4,9–82	13–80	10–80	7,6–73	6,7–89	6,2–68	7,8–90
Хром / Chromium	12–62	18–82	10–83	9,8–86	7,9–79	11–104	11–84	6,3–81	6,0–80	7,7–114	6,4–80
Медь / Copper	10–39	11–34	12–38	9,7–38	11–43	12–42	9,2–40	10–37	9,3–39	9,4–36	10–45
Свинец / Lead	1,2–26	1,9–27	2,0–26	1,0–17	1,6–36	2,8–18	1,7–26	4,2–18	2,7–30	1,4–17	3,0–19

Продолжение Таблицы 1
Continuation of Table 1

Металл / Metal	Содержание в донных отложениях / Content in bottom sediments										Содержание в земной коре [8] / Content in the Earth crust [8]
	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	
Железо / Iron	1515– 38120	2425– 39516	3660– 41710	3850– 49902	1868– 40334	5536– 39557	4066– 37735	4074– 38800	4564– 42035	5386– 40077	46500
Марганец / Manganese	40– 1190	100– 1211	84– 1194	73– 1230	65– 1304	61– 1229	80– 1244	57– 1157	50– 1324	105– 1326	1000
Цинк / Zinc	4,4–69	4,2–84	9,5–88	10– 103	4,1–84	8,9–94	6,2–98	11–396	14– 105	16–89	83
Хром / Chromium	5,1–91	7,3– 112	8,9–95	7,0– 124	5,5– 148	17– 166	19– 172	11–177	17– 124	10– 116	83
Медь / Copper	8,6– 98	10–38	11–46	10–46	9,2– 43	10–43	8,9– 46	9,0–33	10–32	5,4–40	47
Свинец / Lead	< 1,0– 21	< 1,0– 28	3,1– 23	2,9– 33	3,3– 22	2,3– 20	1,9– 23	2,7–21	6,3– 24	6,9–19	16

В течение почти всего периода наблюдений концентрации железа в донных осадках обследованной акватории в среднем находились в диапазоне значений 17000–29000 мг/кг сухой массы. Относительный минимум (1479 мг/кг) отмечался в 2003 г., максимум (до 49902 мг/кг) – в весенний-раннелетний период 2001 и 2013 гг. в Керченском предпроливье (возможно, это связано с гидродинамикой). В целом существенных колебаний разницы в сезонном и межгодовом накоплении железа не выявлено, положительный тренд не очевиден (рис. 2). Среднегодовой максимум (отношение сезонного накопления к среднегодовому достигает 1,4) наблюдался на выходе из Цемесской бухты, что, вероятно, определяется антропогенным вкладом.

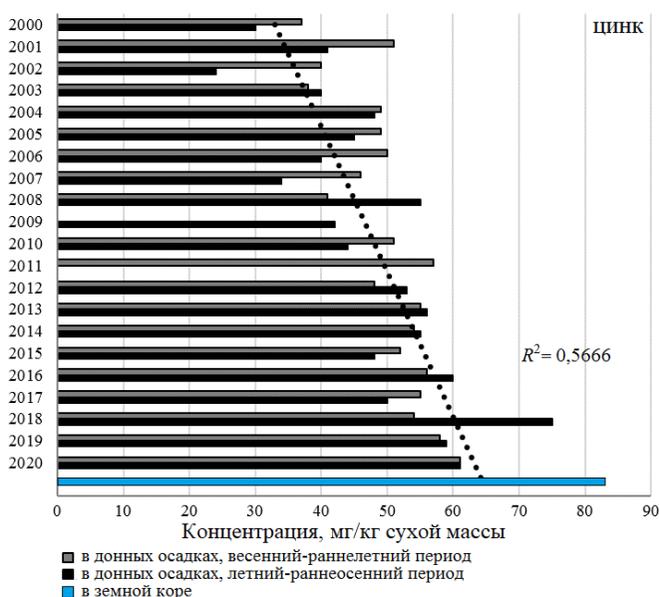


Р и с. 2. Среднее содержание железа и марганца в донных отложениях шельфа северо-восточной части Черного моря в 2000–2020 гг. по сезонам (пунктирной линией показан тренд содержания)

F i g. 2. Iron and manganese average content in the bottom sediments of the Black Sea northeastern shelf by seasons, 2000–2020 (the dotted line shows the content trend)

Содержание марганца в донных осадках в течение всего периода наблюдений менялось крайне мало (табл. 1), в основном наблюдались некоторые незначительные флуктуации (минимум – в 2003 г., максимум – в 2001 и 2005 гг.). Концентрации были близкими: 490 мг/кг сухой массы в весенний-раннелетний период и 470 мг/кг сухой массы – в летний-раннеосенний период. Тенденция увеличения содержания марганца в донных осадках от начала периода наблюдений к 2020 г. почти не выражена (рис. 2).

Содержание меди в донных осадках шельфа в среднем в оба сезона находилось в узком диапазоне 23–25 мг/кг сухой массы. Минимальная (19 мг/кг сухой массы) и максимальная (28 мг/кг сухой массы) концентрации наблюдались в летний-раннеосенний период 2007 и 2008 гг. соответственно. Разницы в сезонном и межгодовом накоплении меди в течение последних 20 лет наблюдений на обследованном участке дна моря не выявлено (рис. 3). Усредненное за весь период наблюдений содержание меди в донных осадках Керченского предпроливья, на выходе из Цемесской бухты и в районе Большого Сочи составило в весенний-раннелетний период 19, 30 и 26 мг/кг сухой массы, в летний-раннеосенний период – 18, 28 и 25 мг/кг сухой массы соответственно. Сезонная изменчивость содержания меди как в рассмотренных выше, так и в других районах обследованной акватории отсутствует, существенный среднегодовой максимум (отношение сезонного содержания к среднегодовому достигает 1,6) отмечается на выходе из бухты.



Р и с. 3. Среднее содержание меди и цинка в донных отложениях шельфа северо-восточной части Черного моря в 2000–2020 гг. по сезонам (пунктирной линией показан тренд содержания)
F i g. 3. Copper and zinc average content in the bottom sediments of the Black Sea northeastern shelf by seasons, 2000–2020 (the dotted line shows the content trend)

Определенная стабильность ситуации объясняется особенностями диагенеза черноморских донных осадков, виды и фазы которого напрямую связаны с физико-химическими процессами, протекающими в водоеме, и деятельностью ряда микроорганизмов (например, железобактерий) [9]. Кроме того, в верхнем слое 0–2 см донных отложений основным материалом является органическое вещество, обладающее высокой сорбционной способностью. Биологически значимые для гидробионтов металлы (железо, марганец) в больших количествах потребляются из воды растениями в процессе вегетации, а затем депонируются в донные отложения в отмерших остатках.

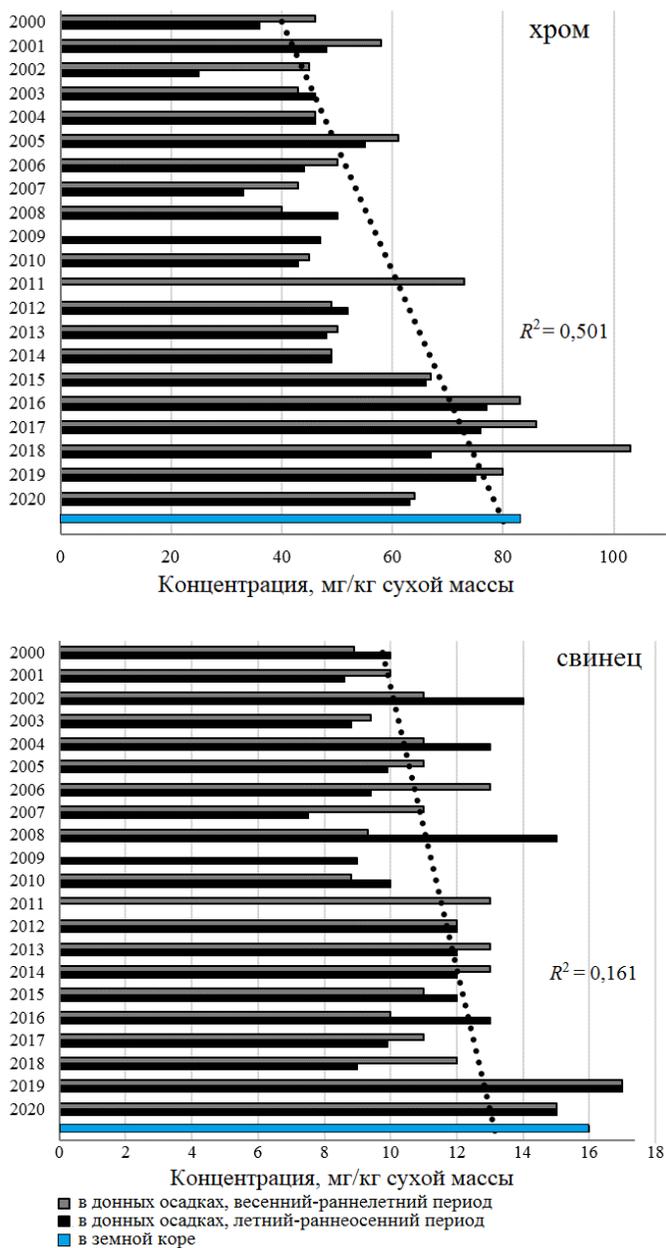
Известно, что основными источниками поступления цинка в водоем являются материнские породы и сток с территорий, подверженных антропогенному загрязнению, дополнительным – атмосферные осадки (через аэрозоли, пыль) (см. диссертацию¹ и работу [10]). Согласно проведенным исследованиям, более высокие концентрации цинка обнаружены в донных осадках в районах, расположенных максимально близко к береговой линии (до 80 мг/кг сухой массы на выходе из Цемесской бухты). В отсутствие сезонной изменчивости в каждом из трех рассматриваемых районов наблюдается среднегодовой максимум содержания этого металла на выходе из бухт. В целом по шельфу от 2000 к 2020 г. прослеживается тенденция плавного увеличения содержания цинка в донных осадках обследованной акватории (приблизительно в 1,6 раза), что, очевидно, отражает процесс увеличения антропогенной нагрузки на прилегающие территории (рис. 3).

Для хрома ситуация оказалась аналогичной, так как важным источником загрязнения прибрежной акватории моря данным металлом являются почвы водосбора. В течение почти всего периода наблюдений его концентрация в донных осадках шельфа составила в среднем 48–58 мг/кг сухой массы. На фоне близких ежегодных средних показателей выделяются показатели 2002 и 2018 гг., когда концентрация хрома в весенний-раннелетний период оказалась выше, чем летом – ранней осенью в 1,8 и 1,5 раза соответственно, вследствие выноса из Цемесской бухты. Кроме того, в весенний-раннелетний период 2000, 2001, 2005, 2011 и 2016–2018 гг. содержание хрома в донных осадках шельфа в среднем превысило его содержание в земной коре за счет повышенного содержания на траверзах м. Железный Рог, Цемесской и Геленджикской бухт. В целом для хрома (как и для цинка) отмечена тенденция увеличения содержания от начала периода наблюдений к 2020 г. примерно в два раза (рис. 4).

Содержание свинца в донных осадках шельфа северо-восточной части Черного моря в оба сезона наблюдений во все годы (кроме 2008 г.) находилось в интервале 8,5–13 мг/кг сухой массы с минимальным (7,5 мг/кг) и максимальным (17 мг/кг) показателями в летний-раннеосенний период 2007 и 2019 г. соответственно. При этом в 2019 г., впервые с начала наблюдений, среднее содержание свинца превысило его содержание в земной коре (рис. 4). Максимальные показатели во всех случаях наблюдаются на траверзе устья р. Мзымта и Цемесской бухты, мысов Железный Рог и Панагия. Предположительно, свинец концентрируется в донных отложениях в результате перехода из взвешенного вещества воды. При содержании взвешенного вещества в черноморской воде в районе Большого Сочи в среднем на уровне 1960–2630 мкг/дм³, концентрация свинца колеблется в пределах 3,7–14,3 мкг/дм³ [11]. Высокая волновая активность повышает содержание его взвешенных форм, тем самым увеличивая растворенную часть в донных отложениях, в которых содержание доступной организмам подвижной формы может достигать 45 % валового содержания [12]. Другой источник накопления – донные осадки с высоким содержанием органического вещества (район Большого Сочи).

¹ Алексеев А. В. Оценка и снижение экологической опасности отвалов горного производства в Новороссийской промышленной агломерации : дисс. ... канд. техн. наук. Санкт-Петербург, 2018. 178 с.

В среднем от начала периода наблюдений к 2020 г. содержание свинца в донных осадках изменилось мало (приблизительно на 20 %).



Р и с. 4. Среднее содержание хрома и свинца в донных отложениях шельфа северо-восточной части Черного моря в 2000–2020 гг. по сезонам (пунктирной линией показан тренд содержания)
F i g. 4. Chromium and lead average content in the bottom sediments of the Black Sea northeastern shelf by seasons, 2000–2020 (the dotted line shows the content trend)

Исследования ряда авторов показывают, что фоновые содержания тяжелых металлов в донных осадках Черного моря значительно разнятся (табл. 2) и существенно зависят от района, периода наблюдений и особенно от гранулометрического состава [4, 13–16]. Поэтому принимать за эталон сравнения данную величину представляется необоснованным.

Т а б л и ц а 2
T a b l e 2

Содержание тяжелых металлов в донных осадках Черного моря, мг/кг сухой массы, по данным из разных источников
Content of heavy metals in the Black Sea bottom sediments, mg/kg dry weight, based on various sources

Элемент / Element	Данные литературных источников / Data from scientific literature		Данные АзНИИРХ, 2000–2020 гг. / Data of the AzNIIRKH, 2000–2020
	Шельф [4, 13] / Shelf [4, 13]	Глубоководный район [4] / Deep water area [4]	Шельф / Shelf
Железо / Iron	5080–26600	32900–51600	1479–49902
Марганец / Manganese	380–679	470–950	40–1326
Цинк / Zinc	48–120	32–240	4,1–396
Хром / Chromium	20–90	15–100	5,1–177
Медь / Copper	31–38	36–121	5,4–98
Свинец / Lead	16	35	< 1,0–36

Гранулометрический состав донных осадков шельфа северо-восточной части Черного моря неоднороден: от крупнодисперсных песчано-ракушечных фракций до мелкодисперсных илов. Последние сосредоточены в основном на участке между м. Кадош и устьем р. Мзымта. Естественно, что вследствие лучшей сорбционной способности илы всегда содержат большие количества металлов. В течение всего периода исследований на этом участке дна моря абсолютная загрязненность донных отложений большинством контролируемых металлов наиболее высокая, однако на прилегающей территории отсутствуют крупные промышленные предприятия и порты со значительным объемом перевалки грузов. Наиболее масштабное воздействие на экосистему района связано со строительством и эксплуатацией олимпийских объектов, т. е. фактически началось в 2010 г. Факторами воздействия явились прокладка подъездных дорог и подземных коммуникаций к объектам строительства и возведение совмещенной (автомобильной и железной) дороги Адлер – «Альпика-Сервис». Негативное воздействие оказали работы, связанные с рас-

чисткой местности, производством разнообразных вскрышных работ на береговых участках р. Мзымта с уклонами более 20° (возникновение оползней и селей). Кроме того, в горном кластере эксплуатируется Краснополянская ГЭС. Многократно увеличилась нагрузка на действующие очистные сооружения канализации Центрального и Адлерского районов г. Сочи. Среднегодовая концентрация хрома, цинка и меди в донных осадках Большого Сочи от 2000–2009 гг. к 2010–2020 гг. возросла ~ 20 %, но простая констатация абсолютной загрязненности донных осадков не всегда отражает реальное состояние водоема.

Чтобы обосновать введение обобщающего показателя оценки качества донных отложений северо-восточной части Черного моря, была проведена их типизация по гранулометрическому составу. Примеров подобной типизации в зависимости от подхода много, число выделяемых типов разнится от 4 до 20 [17–19]. В современный период для отдельных акваторий Черного моря (преимущественно Крымского п-ова) типизацию донных отложений в прикладных целях используют специалисты Морского гидрофизического института РАН [13, 20–22]. Согласно исследованиям, проведенным специалистами Азово-Черноморского филиала ФГБНУ «ВНИРО» («АзНИИРХ») в северо-восточной части Черного моря, выделено четыре наиболее часто встречающихся типа донных осадков, установленных на основе типизации по внешним отличительным признакам. Она включает предварительную систематизацию грунта во влажном состоянии (оценивается преобладающая составляющая грунта: ракушечник, песок, ил) и после высушивания, когда проявляется более тонкая структура грунта на фоне ила (песок или ракушечник) и илы приобретают характерную окраску и плотность и т. д., а также установление корреляционной зависимости содержания некоторых металлов от литологических типов донных отложений [23]. Оценку доли ракушечника в составе донных отложений привязывали к содержанию стронция. При уменьшении доли ракушечника содержание стронция падает, а содержание других элементов возрастает вследствие увеличения доли илистой составляющей и, следовательно, сорбционной способности донных отложений. Оценку доли илистой составляющей привязывали к содержанию железа, алюминия и обладающих сходными с ними химическими свойствами ванадия и никеля.

Анализ ретроспективных данных о содержании металлов в донных отложениях северо-восточной акватории Черного моря позволил установить их типовую приоритетность по частоте встречаемости. В 2000–2020 гг. в обследованном районе моря наиболее часто встречались илы (табл. 3).

Т а б л и ц а 3
T a b l e 3

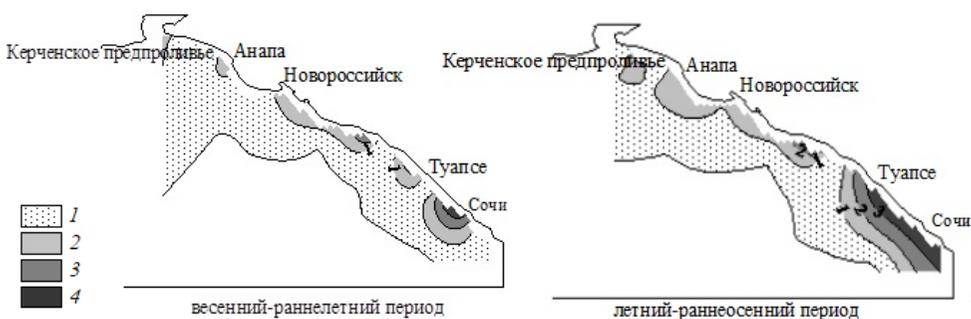
**Содержание тяжелых металлов в различных типах донных отложений шельфа
северо-восточной части Черного моря**
**Content of heavy metals in various types of bottom sediments
on the Black Sea northeastern shelf**

Тип донных осадков / Bottom sediments type	Содержание в донных отложениях, мг/кг сухой массы / Content in bottom sediments, mg/kg dry weight					Частота встречаемости, % / Frequency of occurrence, %
	стронций / strontium	алюминий / aluminum	железо / iron	никель / nickel	ванадий / vanadium	
Ракушечник, ракушечная крошка с примесью песка (> 10–1 мм) / Shell rock, shell crumb with sand admixture (> 10–1 mm)	690–1350	10000– 30000	2000– 9000	16–19	10–25	25
Песок с примесью раку- шечной крошки и ила (< 1–0,1 мм) / Sand with shell crumb and silt admix- ture (< 1–0,1 mm)	380–700	29000– 49000	8500– 19000	18–45	24–45	23
Илистый мелкодиспер- сный песок с примесью ракушечной крошки (< 0,1–0,05 мм) / Silty fine sand with shell crumb admixture (< 0,1–0,05 mm)	280–390	48000– 59000	18000– 29000	44–55	44–75	20
Мелкоалевритовый и пе- литовый илы (< 0,05– 0,001 мм) / Fine silt and pelitic silts (< 0,05–0,001 mm)	200–290	58000– 69000	28000– 39000	54–65	74–95	32

В границах обследованной акватории различные типы донных осадков распределяются по площади дна неравномерно. В поверхностном слое 0–2 см на одной и той же станции гранулометрический состав донных осадков может различаться не только от года к году, но и от сезона к сезону (рис. 5). Данный процесс в большей мере обусловлен гидрологическими факторами, из гидрохимических большое значение для него имеет количество органического вещества и скорость его распада. При интенсивных окислительно-восстановительных процессах в толще осадка верхний окисленный слой обычно не превышает 1 см. При сравнительно низком содержании $S_{орг}$. Восстановительные процессы развиваются слабо и окисленный слой может иметь значительную мощность – вплоть до нескольких метров [11].

Следовательно, правильная оценка загрязненности донных осадков, выявление источников повышенного антропогенного воздействия возможны только при нивелировании различий, связанных с составом донных отложений [23, 24]. С этой целью необходимо ввести понятие средней характерной концентрации (СХК). Для расчета СХК индивидуальных элементов исполь-

зовались результаты анализа более чем 600 проб донных отложений, полученных в различные сезоны 2000–2020 гг. Объем выборки определялся статистической мощностью, представляющей собой вероятность, что при выбранном объеме будет получен ожидаемый результат. Распространенный порог – 80 % [25]. Следовательно, для каждого типа донных отложений из массива данных исключались результаты анализа 20 % данных, в которых концентрация конкретного металла имела минимальные и максимальные концентрации. Среднее значение концентрации каждого из металлов из оставшихся результатов анализа принималось за характерное для данного типа донных отложений (табл. 4). (Аналогичный подход был разработан Азово-Черноморским филиалом ФГБНУ «ВНИРО» («АзНИИРХ») для Азовского моря, где хорошо себя зарекомендовал [24].)



Р и с. 5. Пространственное распределение типов донных отложений на шельфе северо-восточной части Черного моря в 2019 г.: 1 – ракушечник, ракушечная крошка с примесью песка (> 10–1 мм); 2 – песок с примесью ракушечной крошки и ила (< 1–0,1 мм); 3 – илистый мелкодисперсный песок с примесью ракушечной крошки (< 0,1–0,05 мм); 4 – мелкоалевритовый и пелитовый илы (< 0,05–0,001 мм)

Fig. 5. Spatial distribution of the bottom sediments types on the Black Sea northeastern shelf in 2019: 1 – shell rock, shell crumb with sand admixture (> 10–1 mm); 2 – sand with shell crumb and silt admixture (< 1–0.1 mm); 3 – silty fine sand with shell crumb admixture (< 0.1–0.05 mm); 4 – fine silty and pelitic silts (< 0.05–0.001 mm)

Отношение найденной концентрации элемента к величине его СХК в соответствующем типе донных осадков дает безразмерную величину – кратность превышения СХК:

$$\text{Кратность превышения СХК} = \frac{C_i}{\text{СХК}},$$

где C_i – найденная концентрация определяемого i -металла; СХК – средняя характерная концентрация i -металла в соответствующем типе донных осадков.

Кратность превышения СХК характеризует степень загрязненности данного района (с учетом гранулометрического состава осадков) отдельным металлом (возможно группой металлов) в конкретный период времени. В случае, если кратность превышения СХК $\leq 1,0$, можно считать, что в данный район, вне зависимости от абсолютных значений загрязненности, практически не было

свежего поступления определяемого металла. При кратности превышения $CXK \geq 1,2$ можно считать, что данный район является районом повышенного антропогенного воздействия в конкретный период времени и требует более детального исследования для установления источника загрязнения.

Т а б л и ц а 4
T a b l e 4

Средние характерные концентрации тяжелых металлов, мг/кг сухой массы, в различных типах донных отложений шельфа северо-восточной части Черного моря
Average characteristic concentrations of heavy metals, mg/kg dry weight, in various types of bottom sediments of the Black Sea northeastern shelf

Гранулометрический тип донных осадков / Characteristics of bottom Sediments	Железо / Iron	Марганец / Manganese	Цинк / Zinc	Хром / Chromium	Медь / Copper	Свинец / Lead
Ракушечник, ракушечная крошка с примесью песка (> 10–1 мм) / Shell rock, shell crumb with sand admixture (> 10-1 mm)	9000	243	17	28	14	5,8
Песок с примесью ракушечной крошки и ила (< 1–0,1 мм) / Sand with shell crumb and silt admixture (<1-0,1 mm)	19900	469	42	55	24	11
Илистый мелкодисперсный песок с примесью ракушечной крошки (< 0,1–0,05 мм) / Silty fine sand with shell crumb admixture (<0.1-0,05 mm)	26900	543	63	60	32	16
Мелкоалевритовый и пелитовый илы (< 0,05–0,001 мм) / Fine silt and pelitic silts (<0.05-0,001 mm)	36900	845	75	73	35	18

Для каждого из рассматриваемых металлов в каждый год и сезон для каждого типа донных отложений была рассчитана кратность превышения СХК. Картографирование полученных данных позволило уверенно выделить районы, где значения кратности превышения СХК ряда металлов систематически равны или превышают 1,2, что может свидетельствовать о наличии постоянного источника их поступления в водоем. С 2000 по 2020 г. превышение СХК в 1,2 раза и более отмечалось для всех контролируемых элементов, кроме железа. Превышение СХК марганца в 1,2–1,6 раза зафиксировано в 6 случаях (2005, 2010, 2012, 2014, 2020 гг.) с максимальными показателями в летний-раннеосенний период 2010 г.; цинка в 1,2 раза – в 6 случаях (2013, 2015–2017, 2019, 2020 гг.); хрома в 1,2–2,2 раза – в 10 случаях (2010, 2015–2019 гг.) с максимальными показателями в весенний-раннелетний период 2019 г. (абсолютный максимум среди всех элементов). Превышение СХК меди в 1,2 и 1,3 раза наблюдалось в летний-раннеосенний период 2014 и 2018 гг. соответственно. Для свинца отмечено 6 случаев превышения СХК в 1,2–1,6 раза (2015–2016, 2019–2020 гг.) с максимальными показателями

телями в летний-раннеосенний период 2016 г. (табл. 5, 6). Обнаружение повышенных концентраций того или иного металла в отдельные годы наблюдений, очевидно, связано с локальными случаями антропогенного загрязнения и территориально привязано к более промышленно развитым районам побережья (порты).

Данный подход применим и при оценке общего загрязнения донных осадков тяжелыми металлами. В летний-раннеосенний период 2016 г. и в оба сезона наблюдений 2019 г. относительное суммарное содержание металлов превысило СХК в 1,2 раза, что, вероятно, обусловлено антропогенным поступлением цинка, хрома и свинца (максимумы привязаны к траверзам м. Железный Рог и Цемесской бухты, району Большого Сочи). В остальные годы в других районах обследованной акватории общее загрязнение тяжелыми металлами не было повышенным и находилось на уровне 0,79–1,1 СХК (табл. 5, 6).

Т а б л и ц а 5
T a b l e 5

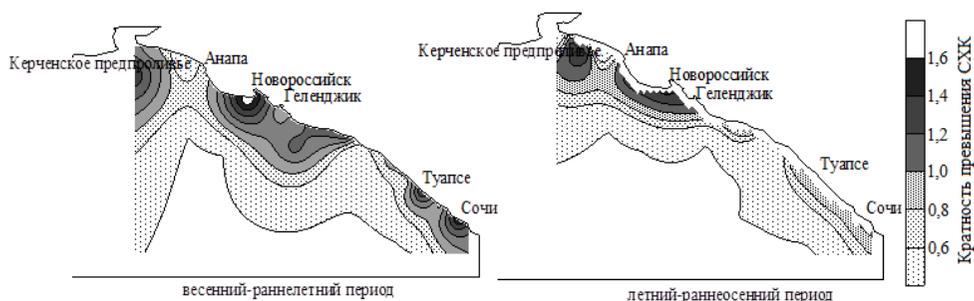
Кратность превышения СХК тяжелых металлов в донных отложениях шельфа северо-восточной части Черного моря в весенне-раннелетний период 2000–2020 гг.
Multiplicity of excess of the heavy metals average characteristic concentrations (SCC) in the bottom sediments of the Black Sea northeastern shelf in spring-early summer, 2000–2020

Год / Year	Железо / Iron	Марганец / Manganese	Цинк / Zinc	Хром / Chromium	Медь / Copper	Свинец / Lead	Средняя кратность превышения СХК / Average multiplicity Σ of the SCC excess
2000	0,96	1,0	0,90	0,94	1,0	1,1	0,98
2001	0,89	0,88	0,84	0,82	1,00	0,99	0,90
2002	0,97	0,91	0,93	0,83	0,99	1,10	0,96
2003	1,10	0,98	0,83	1,10	0,85	0,67	0,92
2004	1,00	1,10	1,00	1,10	0,98	0,86	1,00
2005	1,10	1,20	0,96	1,10	0,99	0,86	1,00
2006	0,96	0,85	1,00	0,88	0,99	1,00	0,95
2007	0,89	1,10	0,87	0,68	0,84	0,81	0,87
2008	0,84	0,89	0,89	0,78	0,91	0,85	0,86
2010	1,00	1,50	0,81	1,20	0,71	0,41	0,94
2011	0,92	1,10	0,93	0,90	0,83	0,66	0,89
2012	0,97	1,30	0,93	1,10	0,80	0,61	0,95
2013	1,00	1,00	1,20	0,90	1,00	1,10	1,00
2014	0,94	1,20	0,84	0,82	0,87	0,68	0,89
2015	0,96	0,92	0,82	0,85	0,90	1,20	0,94
2016	0,94	0,86	1,10	1,40	0,94	0,92	1,00
2017	0,86	0,91	1,00	1,30	0,85	0,84	0,96
2018	0,92	0,93	1,10	1,90	0,98	1,00	1,10
2019	1,00	0,58	1,20	2,20	1,10	1,20	1,20
2020	0,96	1,20	0,94	1,10	0,86	1,30	1,10

Таблица 6
Table 6

Кратность превышения СХК тяжелых металлов в донных отложениях шельфа северо-восточной части Черного моря в летний-раннеосенний период 2000–2020 гг.
Multiplicity of excess of the heavy metals average characteristic concentrations (SCC) in the bottom sediments of the Black Sea northeastern shelf in summer-early autumn, 2000–2020

Год / Year	Железо / Iron	Марганец / Manganese	Цинк / Zinc	Хром / Chromium	Медь / Copper	Свинец / Lead	Средняя кратность превышения СХК / Average multiplicity Σ of the SCC excess
2000	0,98	0,96	0,96	0,81	1,0	1,10	0,97
2001	0,85	0,88	0,86	0,85	1,0	1,00	0,91
2002	0,86	0,82	0,95	0,80	0,94	0,95	0,89
2003	0,88	0,82	0,88	0,91	0,92	0,74	0,86
2004	0,97	0,92	0,97	0,92	0,99	0,97	0,96
2005	0,95	0,95	0,95	0,82	1,00	1,00	0,95
2006	0,79	0,81	0,86	1,10	0,85	1,00	0,90
2007	0,84	1,00	0,77	0,61	0,80	0,71	0,79
2008	0,87	0,83	0,96	0,81	0,95	0,96	0,90
2009	0,96	1,00	0,91	0,87	0,90	0,75	0,90
2010	1,00	1,60	0,88	1,30	0,83	0,42	1,00
2012	0,93	0,94	0,87	0,83	0,87	0,74	0,86
2013	0,91	0,86	1,10	0,84	1,00	1,00	0,95
2014	1,00	0,85	1,00	0,82	1,20	0,80	0,95
2015	1,10	0,92	1,20	1,30	0,98	1,10	1,10
2016	1,10	0,68	1,20	1,30	1,00	1,90	1,20
2017	0,99	0,91	1,20	1,50	1,00	0,91	1,10
2018	1,00	0,85	1,00	0,82	1,30	0,80	0,96
2019	0,96	0,94	1,20	1,40	1,00	1,60	1,20
2020	0,85	1,00	1,20	1,10	0,79	1,40	1,10



Р и с. 6. Пространственное распределение тяжелых металлов в донных отложениях шельфа северо-восточной части Черного моря в 2000–2020 гг. (по кратности превышения СХК)

F i g. 6. Average distribution of heavy metal pollution in the bottom sediments of the Black Sea northeastern shelf in 2000–2020 (by the multiplicity of excess of the average characteristic concentration)

Согласно усредненным за последние 20 лет наблюдений данным в северо-восточной акватории Черного моря можно выделить наиболее проблемные районы, подверженные повышенной антропогенной нагрузке: в оба сезона – Керченское предпроливье, траверз Абрауского п-ова, Цемесской и Геленджикской бухт, в весенний-раннелетний период – также участки дна на траверзе устьев рек Вулан, Псеуапсе, Шахе, Дагомыс Западный, Сочи, Мзымта (рис. 6).

Заключение

Многолетние наблюдения за содержанием тяжелых металлов в донных осадках северо-восточной части Черного моря позволили выявить некоторые закономерности их накопления: от начала периода наблюдений (2000 г.) к 2020 г. отмечено увеличение среднемноголетней концентрации свинца в 1,2 раза, цинка – в 1,6 раза, хрома – в 2 раза; содержание железа, марганца и меди сохранялось практически неизменным на протяжении последних 20 лет. Наблюдаемые флуктуации могут быть обусловлены речным стоком и локальными антропогенными источниками, расположенными на побережье (порты, города и крупные населенные пункты).

Интерпретация данных о содержании тяжелых металлов в донных осадках с учетом типа грунта и соответствующей СХК показала, что в период с 2000 по 2020 г. имели место случаи его превышения. Максимальная кратность превышения СХК и наибольшее число случаев превышения выявлены для хрома, территориальная привязка – траверзы м. Железный Рог и Цемесской бухты – косвенно указывает на антропогенный источник его поступления.

При оценке общего загрязнения донных осадков северо-восточной части Черного моря тяжелыми металлами в 2000–2020 гг. были определены районы, в которых кратность суммы СХК в течение более длительного периода времени была больше 1 (Керченское предпроливье, выходы из Цемесской и Геленджикской бухт, траверз Абрауского п-ова, устья рек Вулан, Псеуапсе, Шахе, Дагомыс Западный, Сочи, Мзымта). Во временном разрезе наиболее загрязненными оказались донные осадки, отобранные в 2019 г.: в оба сезона наблюдений – превышение фоновых значений достигало 1,2 СХК. Причина – увеличение общей антропогенной нагрузки. Так, грузооборот только порта Новороссийск в 2019 г. вырос (по сравнению с 2018 г.) на 7,8 %, а в 2020 г. – отмечено снижение на 21,9 % (по сравнению с 2019 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тихонова Е. А., Котельянец Е. А., Соловьёва О. В. Оценка уровня загрязнения донных отложений крымского побережья Черного и Азовского морей // Принципы экологии. 2016. № 5. С. 56–70. doi:10.15393/j1.art.2016.5283
2. Heavy metals in soils and plants of the don river estuary and the Taganrog Bay coast / T. M. Minkina [et al.]. // Eurasian Soil Science. 2017. Vol. 50, iss. 9. P. 1033–1047. <https://doi.org/10.1134/S1064229317070067>
3. Gurov K., Kotelyanets E. Estimation of the trace metals accumulation in bottom sediments and their connection with the granulometric composition // 18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2018 : proceedings. Sofia : STEF92 Technology Ltd., 2018. Vol. 18, book 3.2. P. 1127–1134. doi:10.5593/sgem2018/3.2/S15.143

4. *Митропольский А. Ю., Безбородов А. А., Овсяный Е. И.* Геохимия Черного моря. Киев.: Наука, 1982. 144 с.
5. *Христофорова Н. К.* Биоиндикация и мониторинг загрязнения вод тяжелыми металлами. Л.: Наука, 1989. 192 с.
6. Методика выполнения измерений массовых долей алюминия, бария, ванадия, железа, кобальта, магния, марганца, меди, мышьяка, никеля, свинца, стронция, титана, хрома, цинка и серы (общей) в пробах почв и донных отложений пресных и морских водных объектов методом рентгенфлуоресцентного анализа (ФР.1.31.2006.02634) // Практическое руководство по химическому анализу элементов водных экосистем. Приоритетные токсиканты в воде, донных отложениях, гидробионтах / Под ред. Т. О. Барабашина. Ростов н/Д: Мини Тайп, 2018. С. 46–60. URL: <http://azniirrh.vniro.ru/wp-content/uploads/2018/12/Sbornik-metodik-1-213.pdf> (дата обращения: 01.10.2021).
7. Методическое обеспечение мониторинга загрязнения водных объектов Азово-Черноморского бассейна / Т. О. Барабашин [и др.] // Водные биоресурсы и среда обитания. 2018. Т. 1, № 3–4. С. 9–27. doi:10.47921/2619-1024_2018_1_3-4_9
8. *Виноградов А. П.* Геохимия океана: Избранные труды. М.: Наука, 1989. 220 с.
9. *Новиков М. А., Жилин А. Ю.* Характер распределения тяжелых металлов в донных отложениях Баренцева моря (по результатам статистического анализа) // Вестник КРАУНЦ. Науки о земле. 2016. № 1, вып. № 29. С. 78–88.
10. Качество морских вод по гидрохимическим показателям. Ежегодник 2015. М.: Наука, 2016. 184 с.
11. *Патина Т. С.* Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду: вода - взвешенное вещество - донные отложения речных экосистем: аналитический обзор. Новосибирск, 2001. 58 с. (Серия: Экология; вып. 62).
12. Содержание токсикантов в глубоководном и прибрежных районах Черного моря у Крымского полуострова в весенне-осенний период 2019 года / [Т. О. Барабашин и др.] // Труды ВНИРО. М., 2020. Т. 181. С. 187–205. doi:10.36038/2307-3497-2020-181-187-205
13. Геоэкология Черноморского шельфа Украины / В. А. Емельянов [и др.]. Киев: Академ-периодика, 2004. 293 с.
14. *Котельянец Е. А., Коновалов С. К.* Распределение тяжелых металлов в донных отложениях Феодосийского залива // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2008. Вып. 17. С. 171–175.
15. Тяжелые металлы в геолого-экологической системе донных отложений континентального склона Черного моря / В. А. Емельянов [и др.] // Геологія і корисні копалини Світового океану. 2018. № 2. С. 105–113.
16. Загрязняющие вещества в донных отложениях Балаклавской бухты (Черное море) / Е. А. Котельянец [и др.] // Морской гидрофизический журнал. 2019. Т. 35, № 5. С. 469–480. doi:10.22449/0233-7584-2019-5-469-480
17. Геология Азовского моря / Е. Ф. Шнюков [и др.]. Киев: Наукова Думка, 1974. 247 с.
18. *Хрусталева Ю. П.* Закономерности осадконакопления во внутриконтинентальных морях аридной зоны. Л.: Наука, 1989. 261 с.
19. *Хрусталева Ю. П.* Основные проблемы геохимии седиментогенеза в Азовском море / Апатиты: Мурман. мор. биол. ин-т КНЦ РАН: Кол. науч. центр Рос. акад. наук, 1999. 247 с.
20. Влияние физико-химических характеристик донных осадков Севастопольской бухты на распределение микроэлементов на примере бухт Севастополя / А. С. Романов [и др.] // Экология моря. 2007. Вып. 73. С. 85–90
21. Геохимические характеристики донных отложений акватории Каламитского залива Черного моря / К. И. Гурув [и др.] // Морской гидрофизический журнал. 2014. № 5. С. 69–80.

22. Орехова Н. А., Овсяный Е. И. Органический углерод и гранулометрический состав литоральных донных отложений бухты Ласпи (Черное море) // Морской гидрофизический журнал. 2020. Т. 36, № 3. С. 287–299. doi:10.22449/0233-7584-2020-3-287-299
23. Новый подход к оценке загрязненности донных отложений Азовского моря / И. Г. Корпакова [и др.] // Экологический вестник научных центров ЧЭС. 2005. № 2. С. 45–53.
24. Экосистема Азовского моря: антропогенное загрязнение / А. А. Кленкин [и др.]. Краснодар, 2007. 324 с.
25. Койчубеков Б. К., Сорокина М. А., Мхитарян К. Э. Определение размера выборки при планировании научного исследования // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2014. № 4. С. 71–74.

Об авторах:

Кораблина Ирина Владимировна, заведующий лабораторией аналитического контроля водных экосистем, Азово-Черноморский филиал ФГБНУ «ВНИРО» («АзНИИРХ») (344002, Россия, г. Ростов-на-Дону, ул. Береговая, 21в), **ORCID ID: 000-0002-3995-9425**, korablina_i_v@azniirkh.ru

Барабашин Тимофей Олегович, заместитель руководителя, Азово-Черноморский филиал ФГБНУ «ВНИРО» («АзНИИРХ») (344002, г. Ростов-на-Дону, ул. Береговая, 21в), кандидат биологических наук, **ORCID ID: 0000-0002-4103-6224**, barabashin_t_o@azniirkh.ru

Каталевский Николай Иванович, ведущий специалист отдела государственного мониторинга водных биоресурсов и среды их обитания, Азово-Черноморский филиал ФГБНУ «ВНИРО» («АзНИИРХ») (344002, Россия, г. Ростов-на-Дону, ул. Береговая, 21в), кандидат химических наук, **SPIN-код: 6895-6083**, azchem@yandexh.ru