

УДК 551.35

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ БУХТ СЕВАСТОПОЛЬСКОГО РЕГИОНА

Е.А. Котельянец¹, Е.Е. Совга², С.К. Коновалов³

^{1–3} Морской гидрофизический институт РАН

¹ Отдел прибрежных исследований, мл. науч. сотр.; e-mail: ekotelyanets@mhi-ras.ru

² Отдел прибрежных исследований, ст. науч. сотр., д-р геогр. наук; e-mail: esovga@mhi-ras.ru

³ Директор МГИ, чл.-корр. РАН, д-р геогр. наук; e-mail: sergey_kononov@yahoo.com

В работе представлены результаты исследований особенностей пространственного распределения тяжелых металлов (Zn, Cu, Ni, Cr, Sr, Co, Fe, Mn) в донных отложениях бухт Севастопольского региона. Проанализированы данные, полученные в ходе экспедиционных исследований с 2003 по 2018 г. Рассматриваются особенности пространственного распределения и накопления тяжелых металлов в донных отложениях бухт Севастопольской, Казачьей, Балаклавской. Получены корреляционные зависимости между их содержанием и физико-химическими характеристиками донных отложений исследуемых акваторий (содержание $C_{орг}$, $CaCO_3$, фракционный состав).

Определены металлы, для которых наблюдается равенство коэффициентов корреляции как с содержанием $C_{орг}$, так и с содержанием илистой фракции. Для донных отложений Севастопольской бухты это Fe ($r = 0,7$) и Ni ($r = 0,6$), для Казачьей бухты – Fe ($r = 0,6$) и Cu ($r = 0,7$), а для Балаклавской – только Ni ($r = 0,8$). Установлена высокая корреляционная связь Sr с содержанием $CaCO_3$ ($r = 0,8$) для донных отложений всех исследуемых акваторий.

Показано, что пространственное распределение тяжелых металлов определяется физико-химическими характеристиками донных отложений, что подтверждается величиной корреляционных связей по содержанию в них мелкодисперсной фракции и органического углерода, а затрудненный водообмен с открытым морем способствует их накоплению до максимальных значений.

Ключевые слова: физико-химические характеристики, Черное море, прибрежные акватории

DOI: 10.55959/MSU0579-9414.5.79.4.6

ВВЕДЕНИЕ

Прибрежные акватории Крыма играют важную роль в экономическом развитии Азово-Черноморского региона за счет интенсивного использования их биологического, минерального, рекреационного и транспортного потенциалов, что в последние годы стало причиной значительного увеличения антропогенной нагрузки. Донные отложения прибрежных акваторий за счет их способности аккумулировать загрязнения различной природы, поступающие в водоем на протяжении продолжительного периода, являются одним из наиболее информативных объектов изучения при оценке уровня антропогенной нагрузки в водных экосистемах.

Севастопольская бухта расположена на юго-западной оконечности Крымского полуострова (44°36' с. ш., 33°33' в. д.) и представляет собой полужамкнутую акваторию эстуарного типа с затрудненным водообменом с открытым морем. Ось бухты

ориентирована примерно в широтном направлении с востока на запад. Бухта относится к числу морских акваторий, которые подвержены постоянному техногенному и антропогенному воздействию. По берегам бухты расположена историческая часть города Севастополя и многочисленные промышленные предприятия (судоремонтные и судостроительные, нефтебаза, ТЭЦ, портовые перегрузочные комплексы и др.).

Согласно исследованиям, проведенным авторами в работах [Овсяный и др., 2003; Орехова, Коновалов 2009; Burgess et al., 2009], были сделаны выводы, что степень загрязнения донных осадков тяжелыми металлами значительно отличается в различных зонах бухты и зависит от близости к источникам загрязнения. Однако в цитируемых работах практически отсутствовали оценки связи распределения тяжелых металлов с геохимическими и физическими характеристиками донных отложений.

А в работе [Burgess et al., 2009] рассматривались только такие металлы, как медь, ртуть и свинец, в донных отложениях Севастопольской и Балаклавской бухт. В работах по мониторингу Черного моря и его северо-западного шельфа [Bat et al., 2015; Eckert et al., 2009; Tankéré et al., 2001] показано, что интенсивность накопления тяжелых металлов в донных отложениях зависит от их гранулометрического состава.

Казачья бухта находится на северо-западе Гераклеяского полуострова. Бухта является примером черноморской акватории, которая, с одной стороны, на протяжении десятилетий рассматривалась как эталон для региональной характеристики [Бондарева, Мильчакова, 2002], с другой – уровень антропогенного пресса на нее за последние годы увеличился (рекреация, застройка берега и др.), что повлекло за собой и увеличение количества загрязняющих веществ, попадающих в водоем. Для прибрежных акваторий с ограниченным водообменом и высоким уровнем антропогенной нагрузки донные отложения бухты могут быть индикатором ее экологического состояния [Тихонова, Котельянец, 2017].

Балаклавская бухта расположена в южной части Крымского полуострова между м. Фиолент и м. Айя и представляет собой узкую (до 240 м) эстуарного типа акваторию с крутыми высокими и извилистыми берегами. Бухта имеет S-образную конфигурацию: в центральной части коленовидная узость разделяет бухту на две примерно равные по площади акватории – северный и южный бассейны, которые отличаются особенностями морфометрии и гидродинамики [Ломакин, Попов, 2011].

К основным физико-химическим характеристикам донных отложений, влияющим на процесс накопления загрязняющих веществ, включая тяжелые металлы, относятся соединения органического ($C_{орг}$) и неорганического карбонатного ($CaCO_3$) углерода, гранулометрический состав отложений. Именно эти характеристики играют важную роль в формировании типа осадков и способности к накоплению в них с осадочным материалом различных веществ, в том числе макро- и микроэлементов [Виноградов, 1962]. В значительной степени эти характеристики определяют и пространственное распределение в донных отложениях прибрежных акваторий исследуемых элементов.

Другим важным фактором, определяющим максимальное содержание элементов в донных отложениях, является интенсивность водообмена на данной акватории. Чем выше интенсивность водообмена, тем быстрее будет происходить рассеивание элементов в водной среде и вымывание из донных отложений.

Цель работы – по величине рассчитанных коэффициентов корреляции между физико-химическими характеристиками донных отложений и содержанием некоторых тяжелых металлов установить причины отличий в их пространственном распределении в исследуемых акваториях.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объекты исследования в работе – донные отложения мелководных акваторий Крыма на примере бухт Севастопольского региона. Анализировались данные, полученные по результатам экспедиционных исследований в девяти экспедициях с 2003 по 2018 г. в акваториях Севастопольской, Казачьей, Балаклавской бухт. Районы работ по отбору проб донных отложений представлены на рис. 1.

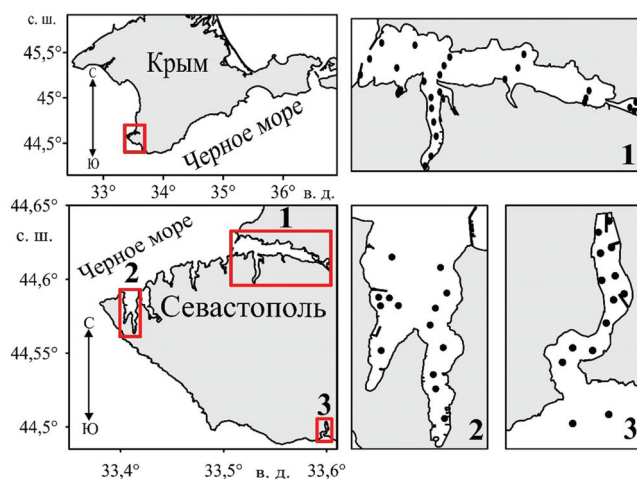


Рис. 1. Районы работ по отбору проб донных отложений прибрежных акваторий Крыма

Fig. 1. Areas of sampling bottom sediments of coastal waters of the Crimea

Пробы донных отложений отбирались дночерпателем Петерсона. Исследованию подвергали верхний слой осадков (0–5 см). Органическое вещество определяли фотоколориметрическим методом на фотоколориметре КФК-2 [Овсяный и др., 2015]. Методика определения содержания карбоната кальция в донных отложениях основана на измерении объема CO_2 , выделившегося при разложении пробы кислотой. Гранулометрический состав определяли комбинированным методом просеивания и седи-ментации [Петелин, 1967]. В зависимости от вещественного состава и дисперсности осадка применяется два варианта гранулометрического анализа донных осадков:

а) комбинированный ситовой анализ (метод декантации и рассеивания) – для крупнозернистых алевритовых и смешанных осадков;

б) комбинированный гранулометрический анализ (метод декантации и пипетки) – для тонкодисперсных глинистых осадков.

Изучение содержания тяжелых металлов (валовые формы) (Zn, Cu, Ni, Cr, Sr, Co, Mn, Fe) в донных отложениях исследуемых акваторий осуществлялось с применением метода рентгено-флуоресцентного анализа (РФА) [Методика..., 2002].

Объем проведенных элементов определений (э. о.) по акваториям и годам составил:

Севастопольская бухта (2006, 2009, 2016 гг.) – 876 э. о. Казачья бухта (2003, 2015 гг.) – 367 э. о. Балаклавская бухта (2005, 2015, 2018 гг.) – 795 э. о. При этом было сделано 26 станций в Севастопольской бухте, 21 станция в Казачьей и 23 станции в Балаклаве. Координаты станций от года к году не менялись.

Данные по гранулометрическому анализу представлены Гуровым К.И. (отдел биогеохимии моря ФГБУН ФИЦ МГИ). Пробы для определения фракционного состава донных отложений были получены в экспедиционных исследованиях в 2006, 2009, 2016 и 2018 гг. в акваториях исследуемых бухт.

При анализе содержания тяжелых металлов в природных объектах общепринятым является построение матриц парных корреляций с целью выявления отсутствия или наличия корреляций между содержаниями тяжелых металлов и основных осадкообразующих компонентов. В настоящей работе построение матриц парных корреляций осуществлялось при использовании программы STATISTIKA.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Севастопольская бухта. Пространственное распределение илистой фракции донных отложений по площади Севастопольской бухты исследовалось в 2006, 2009 и 2016 гг. Его результаты представлены в работе [Gurov et al., 2021]. Гранулометрический состав донных осадков бухты, отобранных в 2016 г., показал изменения по сравнению с данными 2009 г. Изменения коснулись как особенностей пространственного распределения содержания отдельных фракций, так и их количественных характеристик. Отмечено, что за последнее время доля илистой фракции в поверхностном слое (0–5 см) донных отложений бухты возросла в среднем в 1,5 раза (с 60,5% в 2009 г. до 83,4% в 2016 г.). Преобладание мелкодисперсных алеврито-пелитовых осадков в составе донных отложений Севастопольской бухты подтверждается также данными трехкомпонентной диаграммы гранулометрического состава (рис. 2).

Таким образом, донные отложения Севастопольской бухты представлены в основном мелкодисперсной илистой фракцией, песчаными алев-

рито-пелитами и заиленными ракушниками (см. рис. 2). Тонкодисперсные осадки, характеризующиеся высокой сорбционной способностью [Романов и др., 2007], контролируют распределение таких металлов, как никель (рис. 3), кобальт, железо и марганец. На распределение цинка (см. рис. 3) и меди в Севастопольской бухте существенное влияние оказывает содержание органического углерода в донных осадках. Это связано с тем, что большинство изучаемых металлов способны образовывать металлоорганические соединения, например соли гуминовых кислот. Кроме того, мелкодисперсные донные отложения, обычно обогащенные органическим углеродом, обводненные и, следовательно, обладают высокой сорбционной емкостью [Романов и др., 2007].

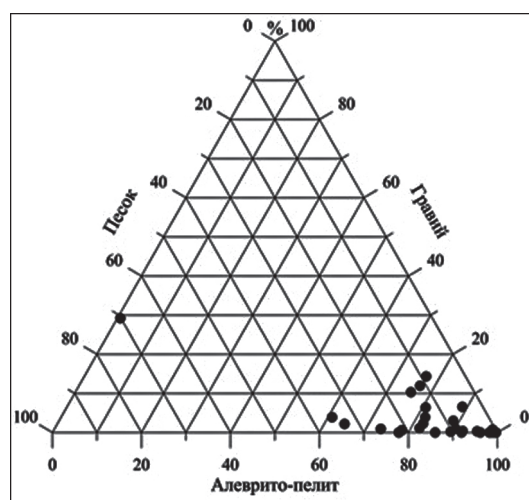


Рис. 2. Трехкомпонентная диаграмма гранулометрического состава поверхностного слоя (0–5 см) донных отложений Севастопольской бухты, 2009 г.

Fig. 2. Three-component diagram of the grain composition of the surface layer (0–5 cm) of bottom sediments in the Sevastopol Bay, 2009

В Севастопольской бухте доля осадков, богатых карбонатами, ничтожно мала. Площади высоких концентраций карбонатов совпадают с площадями, характеризующимися понижением содержания в донных отложениях илистой фракции и органического углерода. Содержание стронция в донных отложениях Севастопольской бухты связано с распределением карбоната кальция, что подтверждается высокими значениями коэффициента корреляции содержания карбонатов с этим металлом ($r = 0,8$). Авторы работы [Романов и др., 2007] указывали, что стронций, будучи двухвалентным металлом с ионным радиусом, близким к ионному радиусу кальция, может замещать его в кристаллической решетке карбонатов.

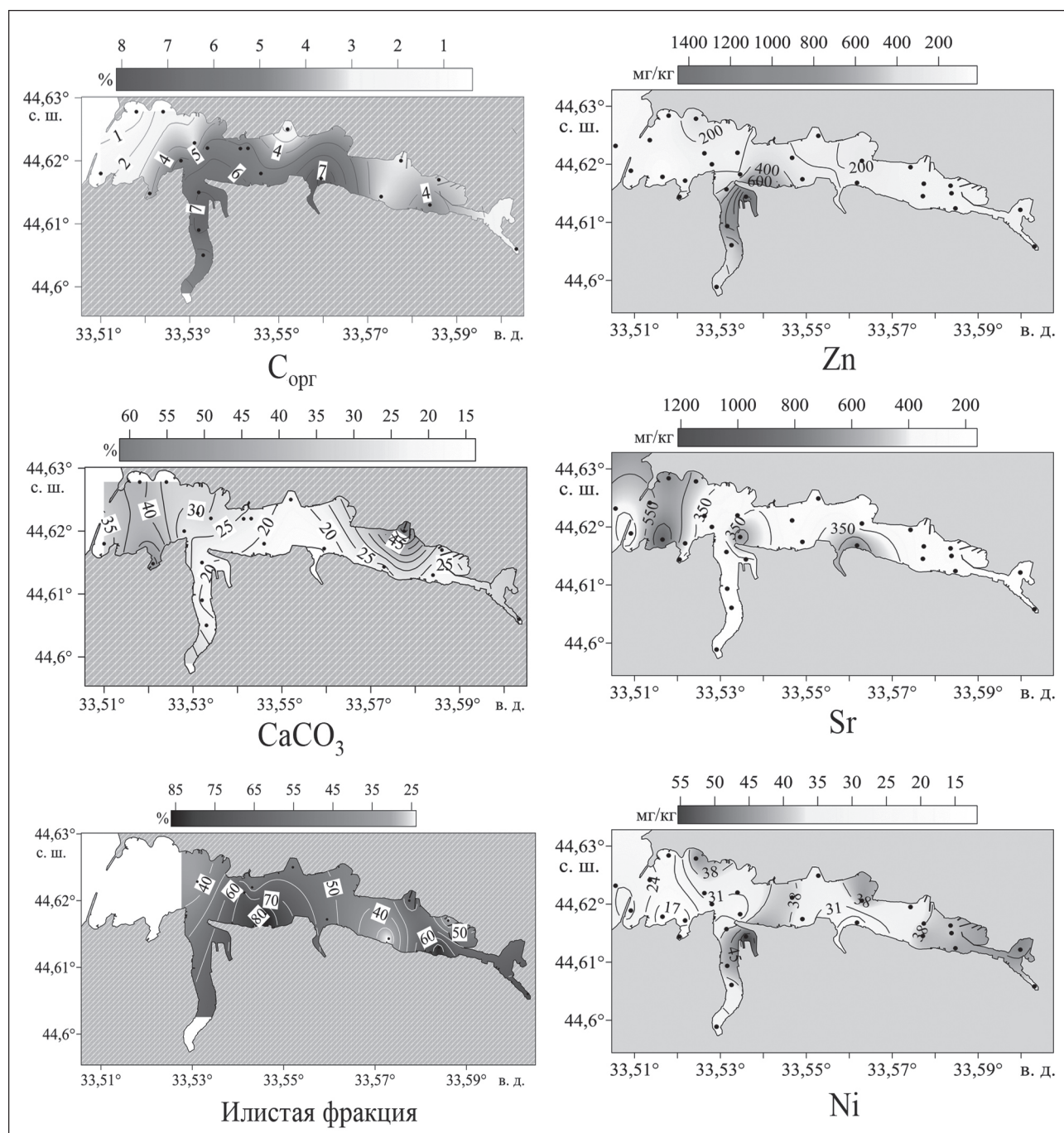


Рис. 3. Пространственное распределение Zn, Sr, Ni, C_{org} , $CaCO_3$, гранулометрического состава (илистая фракция, %) в донных отложениях Севастопольской бухты

Fig. 3. Spatial distribution of Zn, Sr, Ni, C_{org} , $CaCO_3$ and grain composition (silty fraction, %) in bottom sediments of the Sevastopol Bay

Бухта Казачья. Донные отложения бухты Казачьей представлены в основном заиленными песками, галькой, заиленными ракушечниками и алевро-пелитовыми песками. Такие крупнозернистые осадки характеризуются хорошей промываемостью и малой сорбционной емкостью загрязняющих веществ [Романов и др., 2007], они занимают значительную часть площади и представлены в основном крупной, местами заиленной ракушкой. Тон-

кодисперсные осадки, характеризующиеся высокой сорбционной способностью, контролируют распределение таких металлов, как цинк, никель и хром в бухте Казачьей [Тихонова, Котельянец, 2017] (рис. 4).

Отличительной особенностью пространственного распределения гранулометрического состава донных отложений бухты Казачьей за последние десятилетия является накопление илистых фракций

в ее кутовой части (см. рис. 4) [Тихонова, Котельянец, 2017]. Содержание мелкозернистого материала в исследуемой акватории достигает максимальных значений (60–63%). В центральной части бухты донные осадки представлены песчаными илами с включениями раковин и раковинного детрита (см. рис. 4), а отложения северного бассейна – песками.

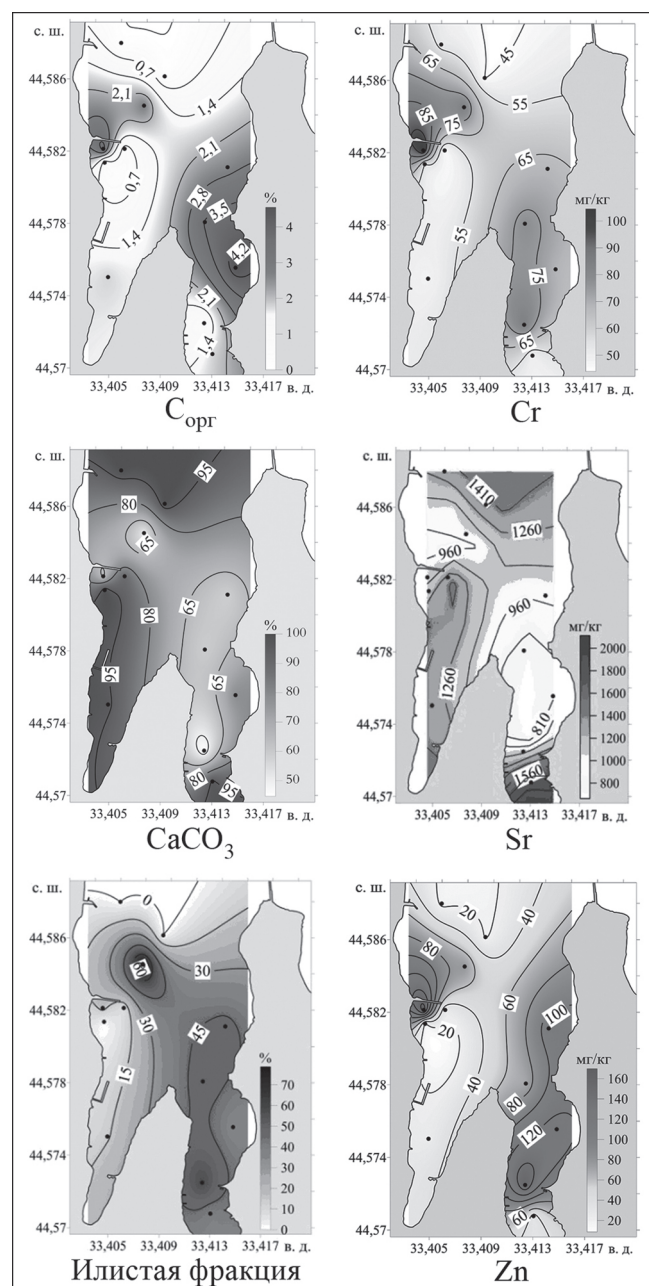


Рис. 4. Пространственное распределение Cr, Sr, Zn, C_{org} , $CaCO_3$, гранулометрического состава (илистая фракция, %) в донных отложениях бухты Казачьей, 2003 г.

Fig. 4. Spatial distribution of Cr, Sr, Zn, C_{org} , $CaCO_3$ and grain composition (silty fraction, %) in bottom sediments of the Kazachya Bay, 2003

Исследования показали, что содержание C_{org} (см. рис. 4) возрастает в донных осадках по разрезу вы-

хода из бухты в центральную ее часть. В крупнозернистых осадках с окислительными условиями среды содержание C_{org} понижается. Максимальное содержание C_{org} было определено на станциях с повышенным содержанием алеврито-пелитовой фракции. Высокие значения C_{org} относительно типичных для подобных по физико-химическим параметрам осадков (до 1...2%) свидетельствуют о его антропогенном происхождении. Так, в исследуемой акватории концентрации данного параметра в настоящее время изменяются от 0,39% в биогенных карбонатных осадках в северной части бассейна, прилегающей к открытой части моря, до 6,08% в мелкозернистых алеврито-пелитовых илах в южной кутовой части бухты.

Из рис. 4 следует, что увеличение содержания C_{org} наблюдается в кутовой части бухты, где водообмен с открытым морем ниже, чем в центральной части бухты, граничащей с открытым морем, что очевидно и стало причиной высокого содержания $CaCO_3$ в центральной части бухты.

Из работы [Котельянец, 2021] известно, что повышенные значения карбонатности хорошо соотносятся с долей крупнозернистых фракций, представленных раковинами и раковинным детритом. Содержание же таких фракций в отобранных пробах крайне мало. Возможно именно сокращение доли гравийного материала привело к уменьшению концентрации $CaCO_3$ в донных осадках бухты. Наиболее четко данная зависимость прослеживается в илистой кутовой части акватории, где, по сравнению с данными 2003 г., содержание $CaCO_3$ уменьшилось в 1,5–2 раза.

Особенности пространственного распределения тяжелых металлов в донных отложениях Казачьей бухты позволили выделить группы элементов в зависимости от их геохимических свойств. К первой группе были отнесены медь, цинк, хром, кобальт. Металлы первой группы сконцентрированы в осадках в соответствии с геоморфологическими особенностями донных отложений. Металлы второй группы (Fe, Mn) имели идентичный характер пространственного распределения в поверхностном слое осадков бухты и высокие значения коэффициентов корреляции с тонкодисперсной фракцией и органическим веществом. Железо и марганец концентрируются в илистой фракции, их максимальное содержание связано с наличием органического вещества, так как они попадают в морскую воду большей частью с взвесью материкового стока [Митропольский и др., 1982]. Стронций преобладает в высококарбонатных осадках [Романов и др., 2007].

Распределение повышенных концентраций цинка, меди, никеля, кобальта, хрома, железа и марганца в бухте Казачьей (см. рис. 4) регулируется по-

вышенным содержанием органического углерода в донных осадках.

Балаклавская бухта. Балаклавская бухта представляет собой акваторию с затрудненным водообменом. Исходя из морфометрии дна и конфигурации берегов, Балаклавская бухта разделяется на мелководную часть в вершине, центральную часть, южное глубоководное расширение и коленообразную узость, соединяющую две последние части [Котельянец, 2021]. Бухта находится под влиянием различных техногенных нагрузок, таких как сток р. Балаклава, сток рудоуправления и городские неочищенные стоки.

Исследования гранулометрического состава донных осадков, отобранных в 2005 и 2015 гг., показали, что вещественный состав претерпел некоторые изменения. В большей степени это касается песчаного и гравийного материала, количествен-

ных характеристик и особенностей пространственного распределения. Гранулометрический состав поверхностного слоя (0–5 см) донных отложений Балаклавской бухты представлен на трехкомпонентной диаграмме (рис. 5).

Точки диаграммы, сосредоточенные в правом нижнем углу, отражают количественное преобладание мелкодисперсных фракций. В пробах донных отложений в малом количестве присутствуют крупнозернистые фракции. Показано, что за период с 2005 по 2015 г. количество илистой фракции в донных отложениях Балаклавской бухты увеличилось при одновременном снижении количества гравийной и песчаной фракций. Пространственное распределение Zn, Cu (рис. 6) аналогично пространственному распределению содержания органического углерода в исследуемых донных отложениях.

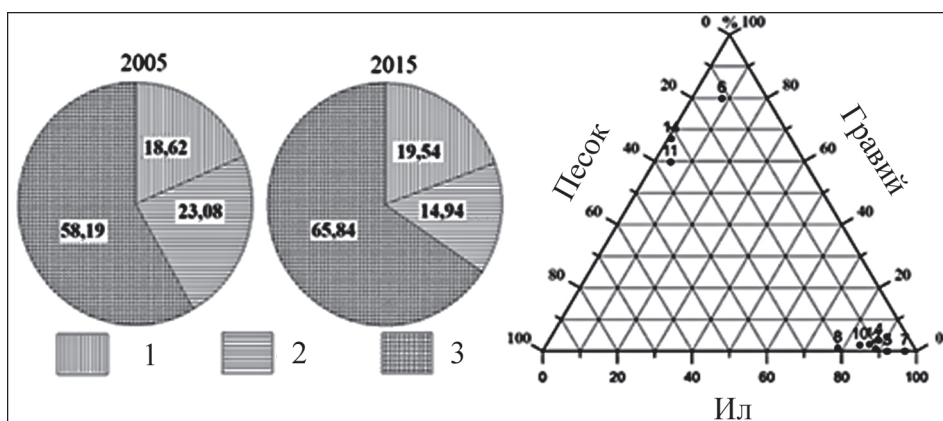


Рис. 5. Трехкомпонентная диаграмма гранулометрического состава поверхностного слоя (0–5 см) донных отложений Балаклавской бухты: 1 – гравий; 2 – песок; 3 – ил (по [Котельянец, 2021])

Fig. 5. Three-component diagram of the grain composition of the surface layer (0–5 cm) of bottom sediments in the Balaklava Bay: 1 – gravel; 2 – sand; 3 – silt (Cited in [Kotelyanets, 2021])

Локальные максимумы содержания цинка и меди по пространству соответствуют локальным точкам максимального содержания органического вещества, что подтверждается и рассчитанными коэффициентами корреляции (табл. 2).

Содержание илистого материала в отложениях Балаклавской бухты в среднем по всем пробам увеличилось с 58,2 до 65,9% в 2015 г. и до 75,8% в 2018 г., а мелкодисперсный материал по-прежнему сосредоточен в западной и северо-западной частях северной акватории бухты. Значительно возросла доля пелито-алевритового материала. В пробах, отобранных в 2005 г., содержание фракции (<0,05 мм) в среднем по пробам составило около 13%, в пробах 2015 г. достигло 50%, а в 2018 г. увеличилось до 62%. Таким образом, за 13 лет отмечен рост мелкодисперсной фракции донных отложений западной и северо-западной частей бухты (см. рис. 5).

Более высокая динамика содержания илистого материала наблюдалась в кутовых частях бухты: в северо-восточной оно изменилось с 55% в 2005 г. до 86% в 2015 г. и 91% в 2018 г., в северо-западной – с 72 до 90% в 2015 г. и до 98% в 2018 г. В центральной части акватории доля мелкодисперсного материала увеличилась на 30%, в том числе на 40% увеличилась доля пелито-алевритовой фракции.

Установлено, что для ряда элементов, таких как Fe, Cr, Cu, Zn, максимальные концентрации отмечаются в кутовой северо-восточной части бухты. Mn накапливается у западного берега северного бассейна. Повышенное содержание Co и Ni наблюдается в центральной части северного бассейна, а Sr – в донных отложениях южного бассейна и на выходе из бухты. Показано, что повышенные концентрации исследуемых элементов были определены на станциях, где преобладает мелкозернистый илистый ма-

териал. А их минимальные концентрации отмечены для станций в южном бассейне Балаклавской бухты, что объясняется преобладанием в этом районе гравийно-песчаных отложений, доля илстой фракции в которых составляет 20–30%.

Уровни накопления исследуемых элементов в зависимости от физико-химических характеристик донных отложений представлены на рис. 7. Показано, что пространственное распределение

Sr практически полностью совпадает с максимальными концентрациями CaCO_3 . Аналогичное поведение характерно для пространственных распределений Ni с $\text{C}_{\text{орг}}$ и MnO_2 с илстой фракцией донных отложений Балаклавской бухты. Положительные корреляционные зависимости с органическим углеродом были выявлены для никеля, цинка, меди, а с мелкодисперсной илстой фракцией для марганца.

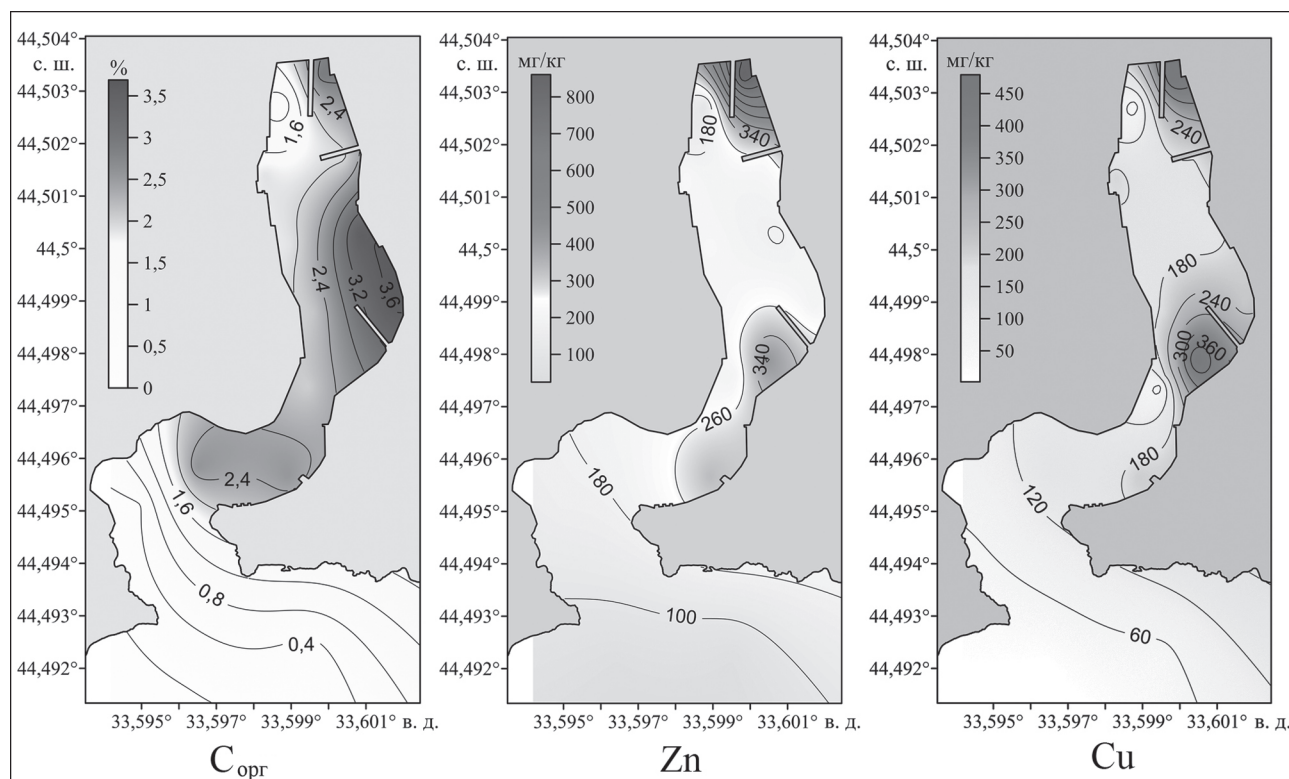


Рис. 6. Пространственное распределение Zn, Cu, $\text{C}_{\text{орг}}$ в донных отложениях Балаклавской бухты, 2018 г.

Fig. 6. Spatial distribution of Zn, Cu, $\text{C}_{\text{орг}}$ in bottom sediments of the Balaklava Bay, 2018

Превышение геохимического фона для некоторых исследуемых элементов в донных отложениях акваторий Севастопольского региона с затрудненным водообменом с открытым морем представлены в табл. 1. Из полученных данных следует, что по приведенным элементам во всех бухтах Севастопольского региона наблюдается превышение геохимического фона.

Для выявления связей содержания металлов в донных осадках Севастопольского региона с их физико-химическими особенностями были рассчитаны коэффициенты корреляции с содержанием илстой фракции, органического углерода и карбоната кальция. Рассчитанные коэффициенты корреляции некоторых исследуемых металлов с содержанием в донных отложениях $\text{C}_{\text{орг}}$ и илстой фракции представлены в табл. 2.

Следует отметить, что согласно данным [Слуковский, 2014] тонкодисперсные минеральные частицы и органическое вещество образуют целостную систему как основные фазы-носители тяжелых металлов, что ведет к единству уровней максимальных концентраций исследуемых элементов с гранулометрическим составом и органическим веществом донных отложений. Для донных осадков Севастопольской бухты такое единство величины корреляционных связей с $\text{C}_{\text{орг}}$ и илстой фракцией наблюдается только для Fe и Ni (см. табл. 2). При анализе распределения исследуемых элементов в донных осадках Казачьей бухты были выделены Ni и Cu, которые имели значимые коэффициенты корреляции с органическим углеродом и илстой фракцией (см. табл. 2).

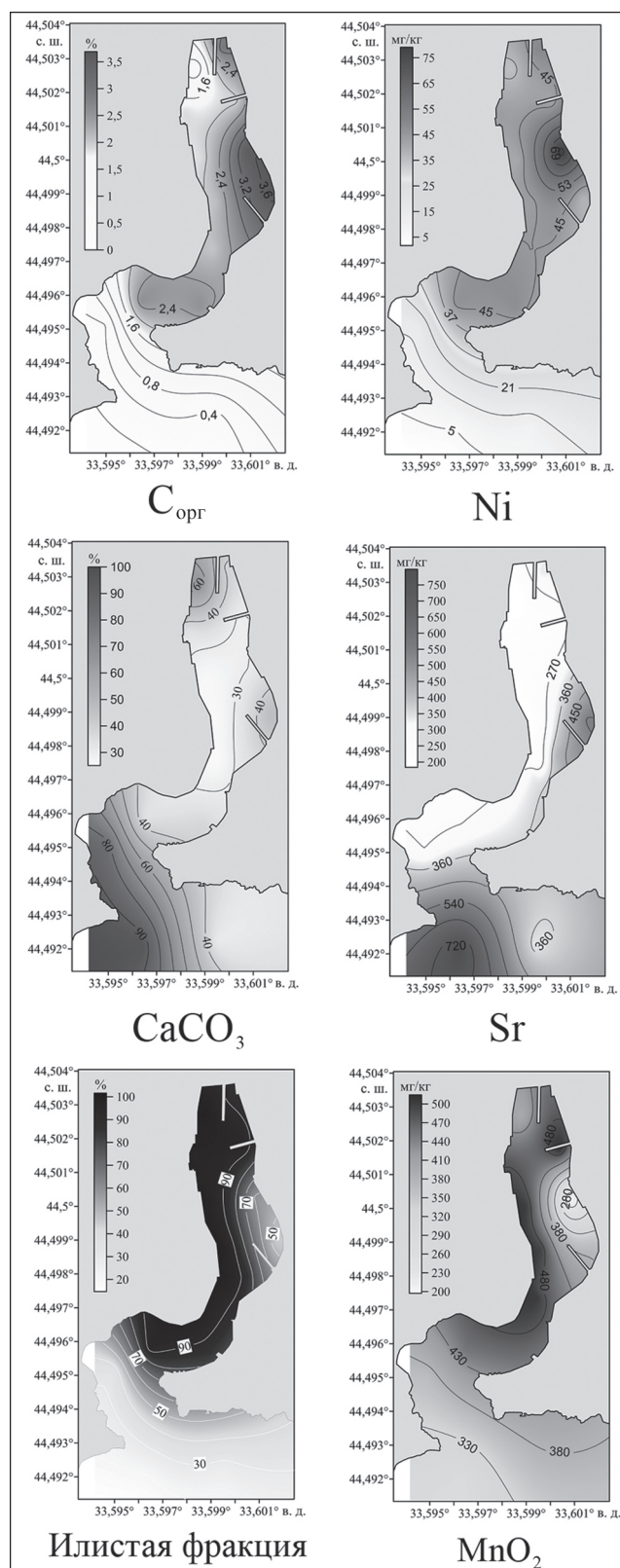


Рис. 7. Пространственное распределение Ni, Sr, Mn, C_{org} , $CaCO_3$, гранулометрического состава (илистая фракция, %) в донных отложениях Балаклавской бухты

Fig. 7. Spatial distribution of Ni, Sr, Mn, C_{org} , $CaCO_3$ and grain composition (silty fraction, %) in bottom sediments of the Balaklava Bay

Для осадков Балаклавской бухты максимальная корреляционная связь (0,8) наблюдается для Ni с мелкодисперсной илистой фракцией осадков. Высокая корреляционная связь для Cu (0,7), Zn (0,8) наблюдается с органическим углеродом. Максимальные положительные величины корреляций с пелито-алевритовой фракцией отмечены для Mn (0,7). Показано, что между гравийным материалом и содержанием исследуемых элементов в донных отложениях Балаклавской бухты корреляция полностью отсутствует. Для донных отложений Балаклавской бухты единство величины корреляционных связей с C_{org} и илистой фракцией наблюдается только для Ni (см. табл. 2).

С целью выяснения причин пространственных аномалий в распределении тяжелых металлов и оценки их зависимости от физико-химических характеристик донных отложений определены положительные корреляционные связи исследуемых металлов с содержанием органического углерода и мелкодисперсной илистой фракции донных отложений во всех исследуемых объектах (см. табл. 2). Анализ полученных данных свидетельствует в ряде случаев о некотором единстве уровней корреляционных связей максимальных концентраций исследуемых элементов с гранулометрическим составом и органическим веществом. Так, для донных отложений Севастопольской бухты это Fe и Ni, для донных осадков Казачьей бухты – Fe и Cu и Балаклавской бухты – это Ni (см. табл. 2). Для марганца при оценке корреляционных связей его содержания с органическим веществом во всех исследуемых акваториях наблюдаются самые низкие значения корреляций. Однако при оценке корреляционных связей его содержания с илистой фракцией донных отложений величина их растет, особенно в акватории Балаклавской бухты, где она равна максимальным значениям вместе с такими металлами как Ni ($r = 0,8$), Mn ($r = 0,7$), Fe ($r = 0,7$). По-видимому, причина заключается в том, что в донных отложениях исследуемых нами объектов марганец находится в виде четырехвалентного MnO_2 , который вместе с Fe_2O_3 наравне с глинистыми минералами являются природными сорбентами и сосредоточены в тонких фракциях донных отложений.

ВЫВОДЫ

Выполнен анализ особенностей пространственного распределения и накопления тяжелых металлов в донных отложениях прибрежных акваторий Крыма на примере бухт Севастопольского региона (Севастопольская, Казачья, Балаклавская).

Получены корреляционные зависимости между накоплением тяжелых металлов и физико-химическими характеристиками донных отложений исследуемых объектов.

дугеых акваторий, а также оценено влияние формы нахождения в них конкретного металла, например Fe и Mn, способных к образованию мелкодисперсной взвешенной фракции.

В Севастопольской бухте, как акватории с затрудненным водообменом, выделены участки донных осадков с превышением геохимического фона для Zn, Ni, Cr, Cu, Co, Fe, Sr. Приведены оценки изменения гранулометрического состава и показаны изменения площадей, занимаемых мелкодисперсными алеврито-пелитовыми осадками за период исследований (2003–2018). В Казачьей бухте также было определено максимальное содержание Zn, Ni, Cr, Cu, Mn, Sr. Приведены районы с превышением геохимического фона для Zn, Ni, Cr, Cu, Sr в донных отложениях акватории Балаклавской бухты, находящихся под влиянием различных техногенных нагрузок (стока р. Балаклавка, стока рудоуправления и городских неочищенных стоков).

Для донных отложений Севастопольского региона (бухты Севастопольская, Казачья и Балаклавская) установлена статистически значимая корреляция с содержанием илистой фракции для Ni ($r = 0,8$), Mn ($r = 0,7$) (бухты Казачья и Балаклавская), а с концентрацией органического углерода высокий уровень корреляции наблюдается для Zn ($r = 0,8$), Cu ($r = 0,8$), (Севастопольская и Балаклавская бухты) и Fe ($r = 0,7$) (только Севастопольская бухта) и Ni ($r = 0,8$) (Балаклавская и Казачья бухты). Для Sr установлена высокая корреляционная связь с содержанием CaCO_3 ($r = 0,8$) для донных отложений во всех исследуемых бухтах.

Показано, что пространственное распределение тяжелых металлов определяется физико-химическими характеристиками донных отложений исследуемых акваторий, что подтверждается также величиной корреляционных связей исследуемых элементов с некоторыми из них.

Таблица 1

Диапазон изменения исследуемых элементов в донных отложениях акваторий Севастопольского региона, мг/кг

Акватория	Zn	Ni	Cr	Cu	Co
Севастопольская бухта	46–579	20–63	47–122	48–76	67–115
Казачья бухта	16–171	5–47	45–105	10–30	20–39
Балаклавская бухта	29–870	15–95	42–125	49–170	2,5–20
Среднее содержание в донных отложениях шельфа Черного моря	60	34	45	31	14

Источник: [Емельянов и др., 2004].

Таблица 2

Коэффициенты корреляции ряда исследуемых элементов с содержанием в донных отложениях $\text{C}_{\text{орг}}$ и илистой фракции

Элемент	Севастопольская бухта		Казачья бухта		Балаклавская бухта	
	$\text{C}_{\text{орг}}$	Ил	$\text{C}_{\text{орг}}$	Ил	$\text{C}_{\text{орг}}$	Ил
Zn	0,8	0,2	0,6	0,5	0,8	0,2
Ni	0,7	0,6	0,8	0,7	0,8	0,8
Cr	0,6	0,3	0,7	0,6	0,3	0,7
Cu	0,8	0,4	0,7	0,7	0,7	0,8
Co	0,6	0,4	0,6	0,7	0,5	0,8
MnO	0,3	0,4	0,5	0,7	0,2	0,7
Fe	0,7	0,7	0,6	0,6	0,3	0,7

Благодарности: работа выполнена в рамках государственного задания по теме № FNNN-2024-0016 «Прибрежные исследования».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бондарева Л.В., Мильчакова Н.А. Флора общезоологического заказника «Бухта Казачья» (Крым, Черное море) // Заповедное дело в Украине. 2002. Т. 8. № 2. С. 36–47.
- Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в горных породах // Геохимия. 1962. № 7. С. 555–571.
- Геоэкология Черноморского шельфа Украины / Емельянов В.А. [и др.] // Академперіодика. 2004. 296 с.
- Котельянец Е.А. Особенности накопления макро- и микроэлементов в донных отложениях прибрежных акваторий Крыма (Черное море) с различной интенсивностью водообмена по данным РФА // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. 2021. Т. 2. С. 106–120.
- Ломакин П.Д., Попов М.А. Океанологическая характеристика и оценка загрязнения вод Балаклавской бухты. Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2011. 184 с.
- Митропольский А.Ю., Безбородов А.А., Овсяный Е.И. Геохимия Черного моря. Киев: Наукова думка, 1982. 140 с.
- Методика выполнения измерений массовой доли металлов и оксидов металлов в порошковых пробах почв методом рентгено-флуоресцентного анализа (Свидетельство Госстандарта РФ № 2420/53-2002).
- Овсяный Е.И., Коновалов С.К., Митропольский А.Ю., Котельянец Е.А. Органический углерод и карбонатность современных донных отложений Керченского пролива // Геохимия. 2015. № 12. С. 1120–1131. DOI: 10.7868/S0016752515120079.
- Овсяный Е.И., Романов А.С., Игнатъева О.Г. Распределение тяжелых металлов в поверхностном слое донных осадков Севастопольской бухты (Черное море) // Морской экологический журнал. 2003. № 2. С. 85–93.
- Орехова Н.А., Коновалов С.К. Полярография донных осадков Севастопольской бухты // Морской гидрофизический журнал. 2009. № 2. С. 52–66.
- Петелин В.П. Гранулометрический анализ морских донных осадков. М.: Наука, 1967. 128 с.
- Романов А.С., Орехова Н.А., Игнатъева О.Г. и др. Влияние физико-химических характеристик донных осадков на распределение микроэлементов на примере бухт Севастополя (Черное море) // Экология моря. 2007. Вып. 73. С. 85–90.
- Тихонова Е.А., Котельянец Е.А. Многолетняя динамика загрязнения донных отложений Севастопольского побережья (на примере б. Казачья, Черное море) // Комплексные исследования Мирового океана (КИМО-2017): материалы II Всероссийской научной конференции молодых ученых (Москва, 10–14 апреля 2017 г.). 2017. С. 48–49.
- Burgess R.M., Terletskaia A.V., Milyukin M.V. et al. Concentration and distribution of hydrophobic organic contaminants and metals in the estuaries of Ukraine, *Marine Pollution Bulletin*, 2009, vol. 58(8), p. 1103–1115.
- Gurov K.I., Kurinnaia Yu.S., Kotelyanets E.A. Features of Accumulation and Spatial Distribution of Microelements in Bottom Sediments of the Crimea Coastal Regions, *Processes in GeoMedia*, vol. III, DOI: 10.1007/978-3-030-69040-3.
- Tankéré P.C., Muller F.L., Burton J.D. Trace metal distributions in shelf waters of the northwestern Black Sea, *Continental Shelf Research*, 2001, vol. 21, iss. 13–14, p. 1501–1532, DOI: 10.1016/S0278-4343 (01) 00013-9.
- Электронный ресурс
- Слуковский З.И. Эколого-геохимический анализ состояния донных отложений малых рек урбанизированных территорий (на примере города Петрозаводска): автореф. дис. ... канд. биол. наук. Петрозаводск, 2014. URL: <https://www.disscat.com/content/ekologo-geokhimicheskii-analiz-sostoyaniya-donnykh-otlozhenii-malykh-rek-urbanizirovannykh-t> (дата обращения 15.02.2023).
- Bat L., Yesim Özkan E., Can Öztekin H. The contamination status of trace metals in Sinop coast of the Black Sea, Turkey, *Caspian Journal of Environmental Sciences*, 2015, vol. 13, iss. 1, p. 1–10, URL: https://cjes.guilan.ac.ir/article_112_4a666ae9d2870de30036717ef4f9a5d0.pdf (дата обращения 15.02.2023).
- Eckert S., Schnetger B., Brumsack H.-J. Trace metal patterns in Black Sea sapropels as a chemostratigraphic tool, *Geophysical Research Abstracts*, 2009, vol. 11, EGU2009-9371, URL: <https://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2009/EGU2009-9371.pdf> (дата обращения 15.02.2023).

Поступила в редакцию 25.07.2023

После доработки 16.01.2024

Принята к публикации 24.04.2024

SPATIAL DISTRIBUTION OF HEAVY METALS IN THE BOTTOM SEDIMENTS OF BAYS OF THE SEVASTOPOL REGION

E.A. Kotelyanets¹, E.E. Sovga², S.K. Konovalov³

¹⁻³ Federal Research Center "Marine Hydrophysical Institute of RAS" (Sevastopol)

¹ Shelf Hydrophysics Department, Junior Scientific Researcher; e-mail: ekotelyanets@mhi-ras.ru

² Shelf Hydrophysics Department, Leading Scientific Researcher D.Sc. in Geography; e-mail: esovga@mhi-ras.ru

³ Director of the Institute, corresponding member of RAS, D.Sc. in Geography; e-mail: sergey_konovalov@yahoo.com

The paper presents the results of studying the spatial distribution of heavy metals (Zn, Cu, Ni, Cr, Sr, Co, Fe, Mn) in the bottom sediments of the bays of the Sevastopol region. The data obtained during the 2003 to 2018 expeditions are analyzed. The spatial distribution and accumulation of heavy metals in the bottom sediments of the Sevastopol, Kazachya and Balaklava bays are studied. Correlations between their content and the physico-chemical characteristics of bottom sediments of the studied water areas (content of C_{org} , $CaCO_3$, fractional composition) were obtained.

The metals with the same correlation coefficients for both the content of C_{org} and the silt fraction content are identified. These are Fe ($r = 0,7$) and Ni ($r = 0,6$) for bottom sediments of the Sevastopol Bay, Fe ($r = 0,6$) and Cu ($r = 0,7$) for the Kazachya Bay and only Ni ($r = 0,8$) for the Balaklava Bay. High correlation between Sr and $CaCO_3$ content ($r = 0,8$) has been established for bottom sediments of all studied water areas.

It is shown that the spatial distribution of heavy metals is determined by physico-chemical characteristics of bottom sediments, which is confirmed by the magnitude of correlations in terms of the content of fine fraction and organic carbon, while the difficult water exchange with the open sea contributes to their accumulation up to maximum values.

Keywords: physico-chemical characteristics, the Black Sea, coastal waters

Acknowledgments. The work was carried out within the framework of the State task on the topic no. FNNN-2024-0016 Coastal research.

REFERENCES

- Bondareva L.V., Milchakova N.A. Flora obshchezoologicheskogo zakaznika "Kazachya Bukhta" (Krym, Chernoe more) [Flora of the general zoological reserve "Cossack Bay" (Crimea, Black Sea)], *Zapovednoe delo v Ukraine*, 2002, vol. 8, no. 2, p. 36–47. (In Russian)
- Burgess R.M., Terletskaia A.V., Milyukin M.V. et al. Concentration and distribution of hydrophobic organic contaminants and metals in the estuaries of Ukraine, *Marine Pollution Bulletin*, 2009, no. 58(8), p. 1103–1115.
- Geoekologiya Chernomorskogo shel'fa Ukrainy [Geoecology of the Ukrainian Black Sea shelf], V.A. Emelyanov et. al. (avt.), Kiev, Akademperiodika Publ., 2004, p. 296. (In Russian)
- Gurov K.I., Kurinnaia Yu.S., Kotelyanets E.A. Features of Accumulation and Spatial Distribution of Microelements in Bottom Sediments of the Crimea Coastal Regions, *Processes in GeoMedia*, vol. III, DOI: 10.1007/978-3-030-69040-3.
- Kotelyanets E.A. [Peculiarities of Macro- and Microelement Accumulation in Bottom Sediments of the Crimean Coastal Water Areas (the Black Sea) with Different Water Exchange Intensity based on XRF Data], *Ekologicheskaja bezopasnost' pribrezhnoj i shel'fovoj zon morja* [Ecological Safety of Coastal and Shelf Zone of Sea], 2021, no. 2, p. 106–120. (In Russian)
- Lomakin P.D., Popov M.A. Okeanologicheskaja kharakteristika i otsenka zagryazneniya vod Balaklavskoi bukhty [Oceanological characteristics and assessment of water pollution in the Balaklava Bay], *ECOSI-Hydrophysics Publ.*, 2011, p. 184. (In Russian)
- Metodika vypolnenija izmerenij massovoj doli metallov i oksidov metallov v poroshkovyh probah pochv metodom rentgenofluorescentnogo analiza, reglamentirovannaja v dokumente M049-P/02 [Technique of performing the measurements of the weight percentage of metals and metal oxides in powdered samples of soils by X-ray fluorescence analysis regulated by the M049-P/02 document], St Petersburg, Spektron Publ., 2002, 16 p. (In Russian).
- Mitropolskii A.Yu., Bezborodov A.A., Ovsyanyi E.I. *Geo-khimiya Chernogo morya* [Geochemistry of the Black Sea], Kiev, Naukova dumka Publ., 1982, 140 p. (In Russian)
- Orehkova N.A., Konovalov S.K. Polarography of the bottom sediments in the Sevastopol Bay, *Physical Oceanography*, 2009, no. 19(2), p. 111–123, DOI: 10.1007/s11110-009-9038-6.
- Ovsyanyi E.I., Romanov A.S., Ignatieva O.G. Raspredele-nie tyazhelykh metallov v poverkhnostnom sloe don-nykh osadkakh Sevastopol'skoi bukhty (Chernoe more) [Distribution of heavy metals in superficial layer of bot-tom sediments of Sevastopol Bay (the Black Sea)], *Mor-skoj Ekologicheskij Zhurnal*, 2003, no. 2(2), p. 85–93. (In Russian)
- Ovsyanyi E.I., Konovalov S.K., Mitropol'skii A.Yu., Kotelyanets E.A. Organicheskie uglerod i karbonatnost' sovremennykh donnykh otlozhenii Kerchenskogo pro-liva [Organic carbon and carbonates in the recent bot-tom sediments of the Kerch Strait] *Geokhimiya*, 2015, no. 12, p. 1120–1131, EDN UVEMQL, DOI: 10.7868/S0016752515120079. (In Russian)

- Petelin V.P. *Granulometricheskii analiz morskikh donnykh osadkov* [Granulometric analysis of marine bottom sediments], Moscow, Nauka Publ., 1967, p. 128. (In Russian)
- Romanov A.S., Orekhova N.A., Ignat'eva O.G. et al. Vliyanie fiziko-khimicheskikh kharakteristik donnykh osadkov na raspredelenie mikroelementov na primere bukht Sevastopolya (Chernoe more) [Influence of physico-chemical characteristics of the bottom sediments on the trace elements distribution by the example of Sevastopol bays (Black Sea)], *Ekologiya morya*, 2007, vyp. 73, p. 85–90. (In Russian)
- Tankéré P.C., Muller F.L., Burton J.D. Trace metal distributions in shelf waters of the northwestern Black Sea, *Continental Shelf Research*, 2001, vol. 21, iss. 13–14, p. 1501–1532, DOI: 10.1016/S0278-4343(01)00013-9.
- Tikhonova E.A., Kotelyanets E.A. [Long-term dynamics of pollution of bottom sediments of the Sevastopol coast (case study of the Kazachya Bay, Black Sea)], *Kompleksnye issledovaniya Mirovogo okeana (KIMO-2017)* [Complex investigation of the World Ocean], Moscow, 2017, p. 48–49. (In Russian)
- Vinogradov A.P. Srednee sodержanie khimicheskikh elementov v gornykh porodakh [Average concentrations of chemical elements in rocks], *Geokhimiya*, 1962, no. 7, p. 555–571. (In Russian)
- Web source*
- Bat L., Yesim Ö.E., Can Ö.H. The contamination status of trace metals in Sinop coast of the Black Sea, Turkey, *Caspian Journal of Environmental Sciences*, 2015, vol. 13, iss. 1, p. 1–10, URL: https://cjes.guilan.ac.ir/article_112_4a666ae9d2870de30036717ef4f9a5d0.pdf (access date 15.02.2023).
- Eckert S., Schnetger B., Brumsack H.-J. Trace metal patterns in Black Sea sapropels as a chemostratigraphic tool, *Geophysical Research Abstracts*, 2009, vol. 11, EGU2009-9371, URL: <https://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2009/EGU2009-9371.pdf> (access date 15.02.2023).
- Slukovskii Z.I. *Ekologo-geokhimicheskii analiz sostoyaniya donnykh otlozhenii malykh rek urbanizirovannykh territorii (na primere goroda Petrozavodsk)* [Ecological and geochemical analysis of the state of bottom sediments of small rivers of urbanized territories (case study of the city of Petrozavodsk)], Abstract of the candidate's dissertation in biology, Petrozavodsk, 2014, URL: <https://www.dissercat.com/content/ekologo-geokhimicheskii-analiz-sostoyaniya-donnykh-otlozhenii-malykh-rek-urbanizirovannykh-t> (access date 15.02.2023). (In Russian)

Received 25.07.2023

Revised 16.01.2024

Accepted 24.04.2024