



ОЦЕНКА УРОВНЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ КРЫМСКОГО ПОБЕРЕЖЬЯ ЧЕРНОГО И АЗОВСКОГО МОРЕЙ

ТИХОНОВА

Елена Андреевна

ФГБУН ИМБИ, tihonoval@mail.ru

КОТЕЛЬЯНЕЦ

Екатерина Александровна

ФГБУН МГИ, plistus@mail.ru

СОЛОВЬЁВА

Ольга Викторовна

ФГБУН ИМБИ, kozl_ya_oly@mail.ru

Ключевые слова:

донные отложения
хлороформ-экстрагируемые
вещества
нефтяные углеводороды
тяжелые металлы
Черное море
Азовское море

Аннотация: В рамках 83-го рейса НИС «Профессор Водяницкий» проведены исследования прибрежных районов Крыма с различной степенью антропогенной нагрузки: акватории Черного и Азовского морей, а также Керченского предпроливья. Получены новые данные о концентрациях основных поллютантов в донных отложениях: хлороформ-экстрагируемых веществ, нефтяных углеводородов, микроэлементов и тяжелых металлов (As, Ti, Zn, Ni, Co, Cr, V, Sr, Fe, Mn). В настоящее время (2016 г.) донные осадки открытого черноморского побережья Крыма обладают свойствами, типичными для морских грунтов исследованного региона. Отмечена тенденция к постепенному увеличению содержания хлороформ-экстрагируемых веществ в Черноморском регионе, однако при этом донные осадки не загрязнены нефтепродуктами. Данный факт с учетом физико-химических показателей морских отложений свидетельствует о благополучном состоянии исследованных акваторий в целом. Содержание тяжелых металлов изменяется в широких диапазонах, и зоны их повышенных значений не всегда определяются близостью к источнику загрязнения. В Азовском море на большинстве станций полученные концентрации превышали таковые для черноморской акватории. Концентрации Zn, Co, Cr, V превышают их естественное содержание в осадках шельфа во всем районе проведения экспедиции, а Ni – в акватории Азовского моря, что указывает на наличие там источников антропогенного загрязнения.

© Петрозаводский государственный университет

Рецензент: В. А. Даувальтер

Получена: 06 мая 2016 года

Подписана к печати: 17 декабря 2016 года

Введение

В последнее время из-за сложившейся в Крымском регионе ситуации в результате современной хозяйственной деятельности изменения состояния экосисте-

мы Азово-Черноморского бассейна обусловлены не только естественными природными факторами, но и возросшим антропогенным прессом (Петренко и др., 2015). Наряду с существующими пробле-

мами (Петренко и др., 2015): загрязнение рек водосборного бассейна, поступление недостаточно очищенных производственно-бытовых стоков, морская газодобыча и эксплуатация биологических ресурсов, – в настоящее время интенсифицировался процесс использования акватории морским транспортом (особенно в акватории Керченской переправы), рекреацией и гидротехническим строительством (в частности, Керченского моста). А с учетом того, что Азово-Черноморский бассейн является внутренним водоемом с ограниченной ассимиляционной емкостью, такого рода антропогенные нагрузки, в конечном счете, могут привести к катастрофическим последствиям для его экосистемы.

Известно (Гуров и др., 2015), что одним из наиболее информативных объектов при экологическом мониторинге акваторий, особенно прибрежных, являются донные отложения. Поступающие в водоем на протяжении продолжительного времени загрязняющие вещества аккумулируются в донных осадках, являясь индикатором экологического состояния прибрежных экосистем и своеобразным интегральным показателем уровня загрязненности водных объектов. Кроме того, они активно участвуют в круговороте веществ и энергии и являются средой обитания многочисленных бентосных групп организмов.

Как максимально репрезентативные при экологической оценке качества исследуемых акваторий были выбраны прибрежные районы, в которых наиболее активна антропогенная деятельность, способствующая формированию в них особых экосистем Черного моря (Гуров и др., 2015). Изучение физических и химических свойств донных отложений Черноморского бассейна, а также процессов, проходящих в системе «вода – взвешенное вещество – донные осадки», является важной частью общей системы мониторинга прибрежных акваторий (Гуров и др., 2015). Для достаточно изученного Азовского моря, с учетом его замкнутости, небольшой глубины и усиленной антропогенной нагрузки, мониторинговые исследования являются едва ли не единственным способом принятия ре-

шений о сохранении его биопродуктивности.

Таким образом, целью работы стало исследование содержания в донных отложениях Азово-Черноморского бассейна (включая районы северо-западного шельфа, Южного берега Крыма (ЮБК), Керченского пролива, юго-западной части Азовского моря) хлороформ-экстрагируемых веществ (ХЭВ), нефтяных углеводородов (НУ), тяжелых металлов (ТМ).

Материалы

Пробы отбирались во время 83-го рейса НИС «Профессор Водяницкий» (январь – февраль 2016 г.) по сетке станций (рис. 1), расположенных вдоль крымского побережья Черного и Азовского морей. Глубина на точках отбора донных отложений в Черном море составляла от 24 до 83 м, за исключением глубоководной ст. 20 (1040 м). На станциях 16–19, расположенных в акватории Азовского моря, глубины не превышали 9–18 м.

Донные отложения отбирали с помощью автоматического коробчатого дночерпателя (Box corer) с площади 25 × 25 см и дночерпателя «Океан-50». Для анализа использовали верхний 5 см слой. Все пробы упаковали в специальные контейнеры и маркировали. Всего отработано 11 проб в черноморской акватории (ст. 2–15, 20, 21) и 4 – в азовской (ст. 16–19).

Методы

В свежееотобранных пробах донных отложений на борту судна проводили измерение величин pH и Eh pH-метром-термометром «Нейтрон-pH». В лабораторных условиях осадки высушивали до воздушно-сухого состояния, растирали в ступе и часть пробы просеивали через сита с диаметром ячеек 0.25 мм для определения концентраций НУ и ХЭВ; для ТМ – через нейлоновое сито 0.071 мм. В подготовленных таким образом пробах определяли общее количество ХЭВ – весовым методом, НУ – методом инфракрасной спектроскопии на спектрофотометре ФСМ-1201 (Руководство..., 1977), валовое содержание металлов As, Cr, Co, Ni, Pb, Zn, V, Sr и оксидов

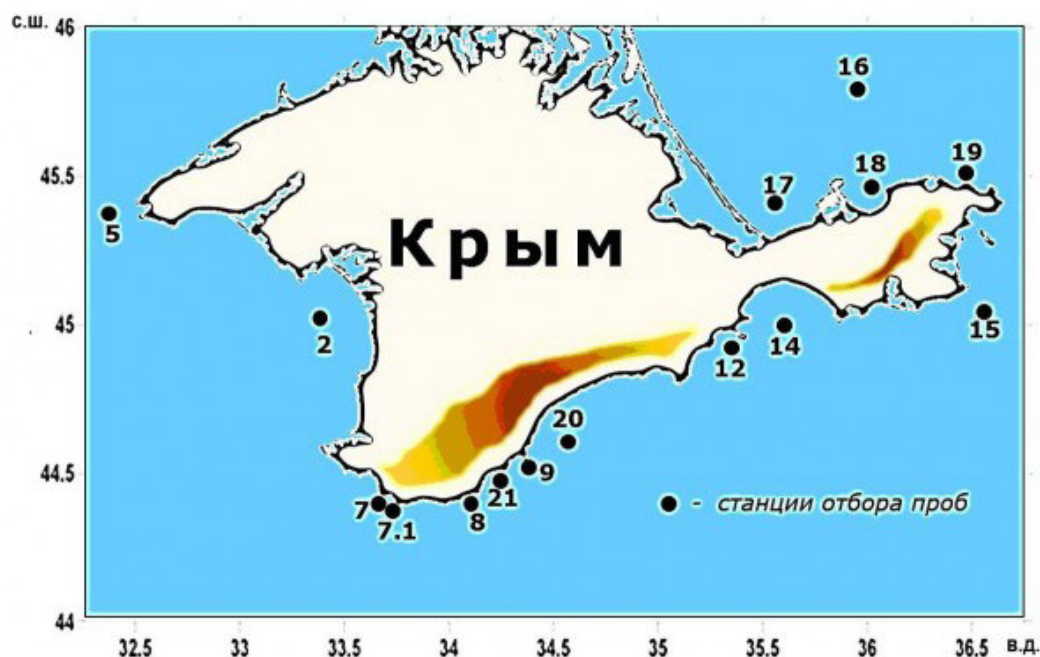


Рис. 1. Схема расположения станций отбора проб во время 83-го рейса
НИС «Профессор Водяницкий»
Fig. 1. Scheme of the location sampling stations during the 83 th voyage
of SRS «Professor Vodyanitsky»

металлов TiO_2 , MnO , Fe_2O_3 – методом рентгенофлуоресцентного анализа с применением спектрометра «Спектроскан Макс-Г» (Методика..., 2002). Все полученные результаты для концентраций ХЭВ и НУ пересчитывали на 100 г воздушно-сухого донного осадка (возд.-сух. д. о.).

Построение градуировочных характеристик для ТМ проводили с использованием аттестованных образцов состава почвы: чернозема типичного (комплект СЧТ), дерново-подзолистой супесчанной почвы (комплект СДПС), красноземной почвы (комплект СКР), а также почвы серозема карбонатного (комплект ССК). Для проверки правильности построения градуировочных характеристик использовали контрольные образцы (Методика..., 2002) – государственные стандартные образцы ДСЗУ 163.1-98 и ДСЗУ 163.2-98.

В настоящее время не существует ПДК для содержания ТМ в морских донных отложениях. Поэтому концентрации микроэлементов в донных осадках обычно сравниваются либо с их кларками, либо с фоновыми значениями для изучаемых морских систем (Митропольский и др., 1982; Методика..., 2002). Корреляционный анализ проведен в программе MS Excel 2003.

Результаты

По полученным данным содержание ХЭВ в донных отложениях Черного моря колеблется в пределах от 10 до 110 мг/100 г возд.-сух. д. о., НУ на большинстве станций соответствовало следовым значениям (менее 5 мг/100 г) – от 1.7 до 10 мг/100 г. В Азовском море данные показатели несколько выше: для ХЭВ – от 107 до 187 мг/100 г, что соответствует III уровню загрязнения, тогда как НУ находились в тех же пределах, что и в Черном море (от 6.9 до 10.2 мг/100 г).

Наибольшие значения (таблица) содержания ТМ (цинка, кобальта, хрома) (44 % проб) в донных отложениях Черного моря отмечено на ст. 7, при этом количество стронция и мышьяка близко к максимальным значениям, отмеченным на предпроливной ст. 15. Максимальное количество стронция зафиксировано на ст. 15, что, скорее всего, связано с типом грунтов (ракушняк с примесью песка), а цинка – на ст. 21, в акватории канализационного коллектора г. Ялты. Тогда как свинец зафиксирован лишь на ст. 12 в районе Карадага. Минимальное содержание цинка, кобальта, хрома, ванадия и стронция отмечено на ст. 2 в акватории Каламитского залива, мышьяка – в заповедной акватории Карадага, никеля – в донных осадках ст. 15 перед входом в Керченский пролив.

Содержание тяжелых металлов в донных отложениях Черного и Азовского морей

| Элемент, мг/кг | Пределы колебаний | | Среднее значение | Содержание в * осадках шельфа |
|------------------------------------|-------------------|----------|------------------|----------------------------------|
| | минимум | максимум | | |
| Черное море | | | | |
| Zn мг/кг | 50.1 | 144.0 | 81.0 | 48 |
| Ni, мг/кг | 24.7 | 49.0 | 40.1 | 42 |
| Co, мг/кг | 35.0 | 164.7 | 71.0 | 14 |
| Cr, мг/кг | 84.0 | 178.8 | 124.3 | 45–90 |
| V, мг/кг | 58.1 | 324.7 | 162.1 | 90 |
| As, мг/кг | 8.6 | 130.4 | 57.4 | 5 |
| Sr, мг/кг | 200.0 | 3085.0 | 666.1 | 300 |
| TiO ₂ , % | 0.606 | 1.618 | 0.987 | 0.6–0.8 |
| Fe ₂ O ₃ , % | 3.161 | 10.350 | 6.298 | 5.08 |
| MnO, % | 0.028 | 0.056 | 0.041 | 0.38 |
| Азовское море | | | | |
| Zn мг/кг | 84.0 | 195.2 | 117.2 | 48 |
| Ni, мг/кг | 45.0 | 54.4 | 48.1 | 42 |
| Co, мг/кг | 30.8 | 300.3 | 115.5 | 14 |
| Cr, мг/кг | 103.7 | 259.7 | 155.2 | 45-90 |
| V, мг/кг | 98.6 | 421.3 | 200.3 | 90 |
| As, мг/кг | 0.5 | 60.7 | 42.2 | 5 |
| Sr, мг/кг | 174.6 | 433.0 | 276.2 | 300 |
| TiO ₂ , % | 0.796 | 2.195 | 1.225 | 0.6–0.8 |
| Fe ₂ O ₃ , % | 5.292 | 16.060 | 8.612 | 5.08 |
| MnO, % | 0.053 | 0.083 | 0.073 | 0.38 |

Примечание. * – данные о концентрациях по: Митропольский и др., 1982, Добровольский, 2003.

В Азовском море на большинстве станций полученные значения превышали таковые для черноморской акватории, в частности, на ст. 16 зафиксированы максимальные содержания ТМ в исследованном регионе. Минимальная концентрация ТМ отмечена на ст. 17 (50 % показателей), цинка и никеля – на ст. 19, а мышьяка – на ст. 18.

Обсуждение

Известно, что береговая полоса морского шельфа подвержена углеводородному загрязнению больше других фаций. Постоянное поступление аллохтонного материала из различных источников приводит к их концентрированию в донных отложениях. А характер пространственного распределения загрязняющих веществ, в частности тяжелых металлов, обусловлен комплексом природных и техногенных факторов. И в первую очередь наличием, мощ-

ностью и режимом функционирования источников загрязнения.

Исследованные нами в рамках 83-й экспедиции НИС «Профессор Водяницкий» донные отложения соответствовали характерным для Крымского региона илистым осадкам с примесью ракушняка и песка, которые в значительной степени аккумулируют как природное органическое вещество, так и соединения аллохтонного происхождения. На некоторых станциях (ст. 9, 14, 16, 18, 20) был отмечен слабый запах сероводорода. Измельченность материала на черноморских станциях, слагающего донный осадок, закономерно увеличивалась с глубиной.

Активная реакция среды в донных отложениях Черного моря была слабощелочной, показатель pH колебался в пределах 7.53–7.82 (рис. 2), за исключением ст. 2 в районе Евпатории, где значение pH повышалось до 8.42, что, скорее всего, связано с типом осадков и близостью рекреационной зоны.

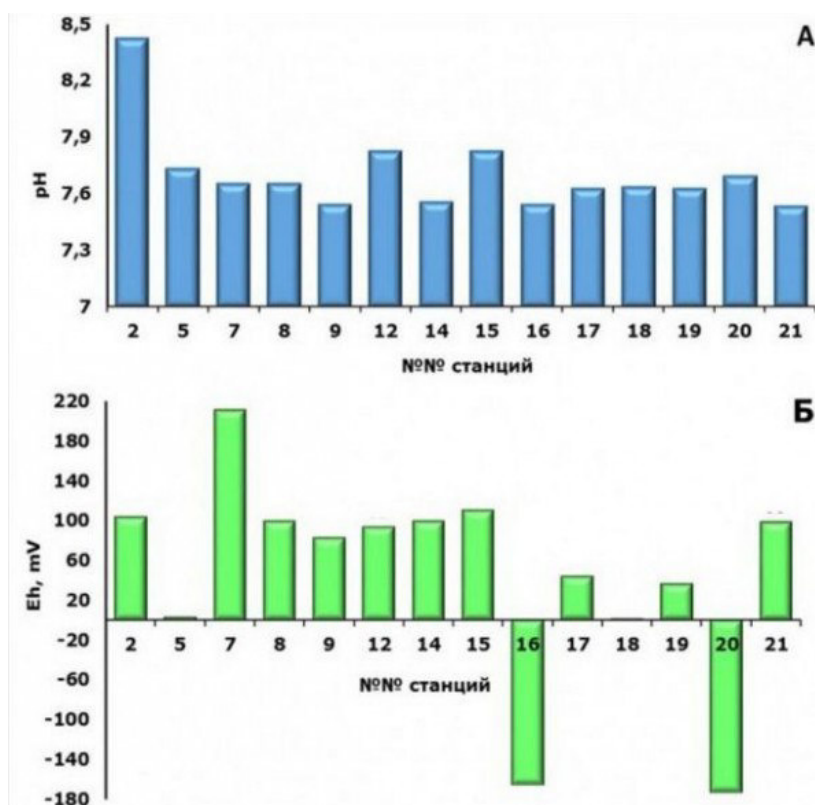


Рис. 2. Физико-химические показатели pH (А) и Eh (Б) донных отложений
Fig. 2. Physical and chemical parameters pH (A) and Eh (Б) in the sea bottom sediments

Окислительно-восстановительный потенциал непосредственно зависит от гранулометрического состава донных осадков (Миронов и др., 1992). Восстановительными условиями среды (отрицательным Eh) обладали донные отложения на двух станциях (ст. 16 – мелководная станция в Азовском море (11 м) и ст. 20 – самая глубоководная станция в Черном море (1040 м)) с показателями Eh -165 и -174 мВ соответственно (см. рис. 1). При этом морские грунты на ст. 16 отличались присутствием большого количества разложившейся органики и резким запахом сероводорода. Он также был отмечен и на ст. 20. Большинство донных осадков крымского побережья Черного моря имели окислительные условия среды: $Eh = +82 \dots +210$ мВ, за исключением ст. 5 со слабовосстановительными условиями ($Eh = +3$ мВ) в районе м. Тарханкут, что, по данным Миронова и др. (1992), является характерным для данного региона. Донные отложения Азовского моря имели слабовосстановленные условия среды ($Eh = +1 \dots +44$ мВ), за исключением, как было отмечено ранее, ст. 16. Данные

условия способствуют накоплению углеводов, т. к. при низком окислительно-восстановительном потенциале среды замедлены процессы преобразования битумоид.

Известно, что величина Eh зависит от pH. Для получения сравнимых данных в исследуемых донных осадках с различной величиной pH нами рассчитан показатель водородного потенциала (рис. 3) по формуле У. И. Кларка ($rH_2 = Eh/29 + 2pH$) (Ганжара, 2001).

Существует градация (Ганжара, 2001), в соответствии с которой при rH_2 выше 27 преобладают окислительные процессы, при 22–25 – восстановительные, а ниже 20 – интенсивные восстановительные. В нашем случае данный показатель на исследуемых станциях выше 27 не зафиксирован, что указывает на низкий уровень преобладания окислительных процессов. Восстановительные реакции характерны для донных отложений ст. 7, а на остальных $rH_2 < 20$, т. е. происходят интенсивные восстановительные процессы (см. рис. 3).

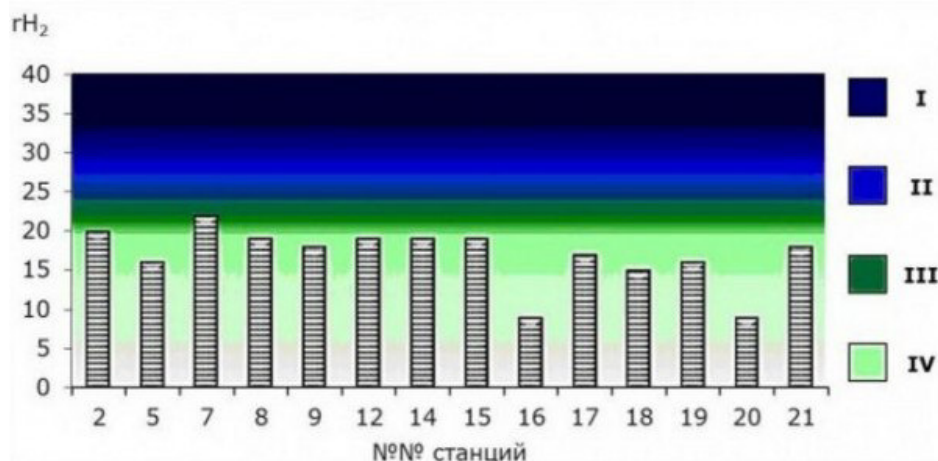


Рис. 3. Показатель водородного потенциала (rH_2) донных отложений Черного и Азовского морей: I – окислительные процессы, II – преимущественно окислительные процессы, III – преимущественно восстановительные процессы, IV – восстановительные процессы

Fig. 3. Indicator of the hydrogen potential (rH_2) in the sea bottom sediments of the Black and Azov Seas: I – oxidation processes, II – predominantly oxidation processes, III – predominantly restorative processes, IV – restorative processes

Концентрация ХЭВ в донных осадках Черного моря колебалась от 10 до 110 мг/100 г возд.-сух. д. о. (рис. 4). Минимальные значения отмечены в акватории м. Ай-Тодор, а максимальные – на глубоководной ст. 20 и вблизи Ялтинского коллектора (ст. 21). Данные значения были практически идентичны и составили 110 и 106 мг/100 г соответственно. Полученные показатели в соответствии с концентрациями ХЭВ, по Миронову и др., (1986), относятся к III уровню загрязнения, хотя и близки к нижней его границе. Однако это свидетельствует о поступлении аллохтонных углеводородов в исследуемую акваторию. При этом содержание НУ в воде, по данным отдела морской санитарной гидробиологии (ОМСГ) Института морских биоло-

гических исследований (ИМБИ), на ст. 20 близко к 0. Это акватория открытого моря, где доминируют волновое перемешивание, и морская среда в зависимости от метеоусловий может стать непоказательной для подобного рода анализа. Что касается акватории в районе коллектора, то и в придонном, и в поверхностном слоях воды зафиксированы НУ. И хотя их концентрация была ниже ПДК, все же можно говорить о наличии источника поступления НУ в данном районе. Более высокие значения ХЭВ были отмечены в донных осадках Азовского моря, где они достигали 187 мг/100 г, а также на ст. 15 (72 мг/100 г) на входе в Керченский пролив со стороны Черного моря. Данные показатели можно объяснить большим объемом антропогенной нагрузки.



Рис. 4. Концентрация ХЭВ в донных отложениях крымского побережья
Fig. 4. Concentration of CES in the sea bottom sediments of the Crimean coast

Если же сравнивать полученные данные с материалами прошлых лет, то концентрации ХЭВ в донных отложениях вдоль побережья Крыма являются характерными для региона (Миронов и др., 1992). Однако, например, на ст. 12 в акватории Карадага ранее было отмечено содержание от 11 до 14 мг/100 г, тогда как нами – 16 мг/100 г. При этом ранее в литературных данных указывалось, что по сравнению с 1976 г. показатели завышены. То есть можно говорить, что повышенные (относительно 1976 г.) уровни ХЭВ сохраняются. При этом в целом донные осадки не загрязнены нефтепродуктами.

Для донных осадков Азовского моря максимальные зафиксированные значения (187 мг/100 г) соответствуют полученным нами в 2010 г. (186 мг/100 г) (Тихонова, Гусева, 2012). В целом концентрации ХЭВ не превышали отмеченных ранее и характерных для исследуемого района (для ракушняка – 20 мг/100 г, для пелитовых илов –

до 230 мг/100 г (Миронов, 1996)). Полученные данные о характеристиках донных отложений соответствуют ранее описанным результатам и их можно характеризовать как природно-чистые (Крыленко, Крыленко, 2013; Тихонова и др., 2015).

Что касается нефтяного загрязнения, то оно минимально в акватории как Черного, так и Азовского морей. В основном на большинстве исследованных станций отмечены следовые количества (до 5 мг/100 г) (рис. 5). Однако в морских грунтах Азовского моря в 2010 г. лишь на 65 % обследованных станций концентрация НУ в донных осадках составляла менее 5 мг/100 г (Тихонова, Гусева, 2012), тогда как в настоящее время нами отмечены количества выше следовых на 100 % станций. Но данный уровень нефтяного загрязнения не превышал величин, характерных для чистых и слабозагрязненных акваторий Черного моря.

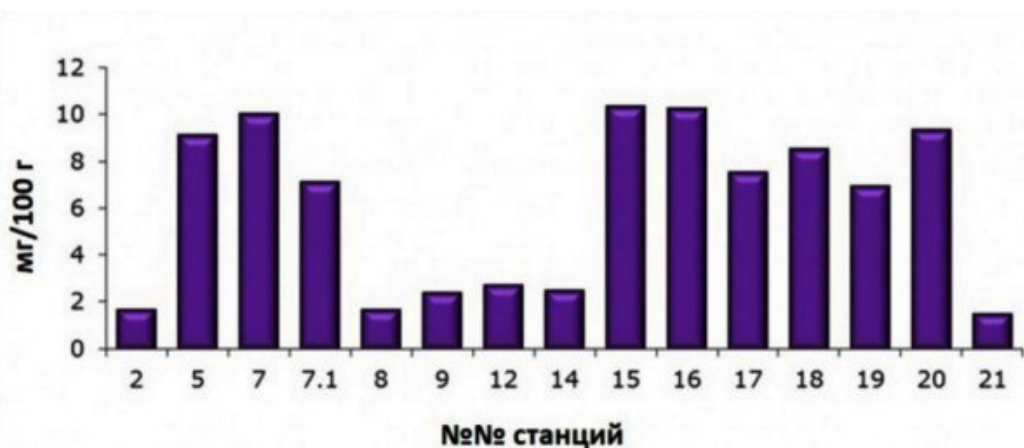


Рис. 5. Концентрация НУ в донных отложениях крымского побережья
Fig. 5. Concentration of OH in the sea bottom sediments of the Crimean coast

Максимальные значения НУ зафиксированы на ст. 15 (10.3 мг/100 г) при входе в Керченский пролив и на ст. 16 (10.2 мг/100 г) в Азовском море, что является закономерным для данной судоходной акватории. Если ранее в период 2007–2010 гг. (Тихонова, Гусева, 2012) отмечено некоторое снижение концентрации ХЭВ и НУ, то в настоящее время нами получены более высокие значения данных показателей. В причерноморском районе Керченского пролива содержание ХЭВ составило 72 мг/100 г, тогда как в 2010 г. – 30.2 мг/100 г; НУ – 10.3 мг/100 г, а в 2010 г. – 3.4 мг/100 г. То есть зафиксированные концентрации ХЭВ и НУ в 3 раза больше по

сравнению с данными 2010 г. Это говорит о современных процессах накопления нефтяного загрязнения, связанных с хроническим поступлением нефтепродуктов в воды пролива и предпроливья.

Процентное содержание (рис. 6) НУ от ХЭВ колебалось в пределах от 1 до 31 %. Наибольшая доля НУ отмечена на ст. 5 и ст. 7, что говорит о том, что присутствующие углеводороды попали вследствие антропогенного воздействия. Это подтверждается и данными по концентрации НУ в поверхностном слое морской воды (данные ОМСГ ИМБИ), где в районах природоохраненных объектов, в акватории м. Тарханкут отмечено превышение ПДК, а в районе

м. Аля содержание нефтепродуктов было на уровне санитарной нормы. В акваториях других заповедников и заказников зафиксированы следовые количества НУ. Также хочется отметить, что в донных осадках Азовского моря соотношение НУ и ХЭВ одинаково на всех исследованных станциях и составляет 6 %.

Между содержанием ХЭВ и НУ также отмечена слабая корреляционная зависимость в донных отложениях Азово-Черноморской акватории ($r = 0.5$), тогда как при высоких их концентрациях в морских грунтах портовых акваторий эта зависимость более тесная (Рубцова и др., 2013).

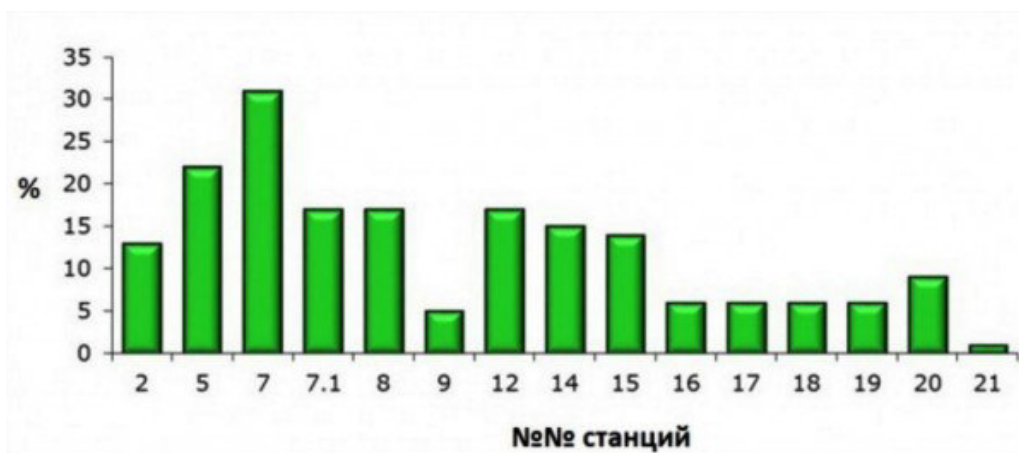


Рис. 6. Процентное содержание НУ от ХЭВ

Fig. 6. Percentage of OH from CES

Таким образом, учитывая полученные данные по содержанию ХЭВ, НУ, а также физико-химические показатели донных отложений, можно резюмировать, что в настоящее время (2016 г.) донные осадки открытого черноморского побережья Крыма обладают свойствами, типичными для морских грунтов исследованного региона, что свидетельствует о благополучном состоянии исследованных акваторий в целом. Донные отложения Черного моря менее загрязнены органическими веществами (I–II уровень), чем Азовского моря (III уровень). Исключение в черноморской акватории составили глубоководная ст. 20 и ст. 21 вблизи ялтинского канализационного коллектора. При этом полученные значения ХЭВ находились на нижней границе III уровня. В целом отмечена тенденция к постепенному увеличению ХЭВ в акватории черноморского побережья, однако при этом донные осадки не загрязнены нефтепродуктами.

На поступление и существование загрязняющих веществ техногенной природы в илистые донные отложения с примесью детрита указывают высокие концентрации в них и других поллютантов. Максимальные значения таких микроэлементов, как цинк, никель, кобальт и хром, зафиксированы на мелководной ст. 16 в Азовском

море, где морской грунт был представлен как раз илами с большим количеством ХЭВ. Максимальное содержание Zn, которое составило 195 мг/кг, превышает его среднюю концентрацию (140 мг/кг) в донных отложениях шельфовой зоны (Митропольский и др., 1982). Ранее (Котельянец, Коновалов, 2012) содержание данного элемента в районе предпроливной зоны Керченского пролива (ст. 15) составляло 90 мг/кг, тогда как в настоящее время – почти в 2 раза меньше (51.2 мг/кг). С учетом того, что цинк является «универсальным загрязнителем», входящим в состав техногенных потоков почти всех источников (Емельянов и др., 2004), то в этой антропогенно-нагруженной акватории он фиксировался повсеместно (Совга и др., 2008). По данным авторов (Котельянец, Коновалов, 2012), минимальное содержание Zn в донных отложениях Керченского пролива по сравнению с 2005 г. увеличилось в 1.5 раза, хотя его максимальное содержание в 2007 и 2008 гг. не превышало показателей 2005 г. То есть можно говорить о неравномерном распределении данного элемента в указанной акватории. В Черном море зафиксировано превышение содержания Zn в донных отложениях шельфовой зоны на ст. 7, на остальных станциях средняя концентрация составила 73.97 мг/кг,

что почти в 2 раза меньше относительно содержания в шельфе моря.

На 100 % станций в Азовском море отмечено превышение содержание Ni (с максимальным значением на ст. 16 – 54.41 мг/кг), средних концентраций в осадках шельфа (42 мг/кг) (Емельянов и др., 2004). Как известно, никель способен накапливаться в донных отложениях, в непосредственной близости от основных источников поступления (Мур, Рамамурти, 1987). Как указано в работе (Никаноров, 1989), накопление Ni в донных отложениях, особенно прибрежной зоны, коррелирует с активностью промышленных и бытовых источников загрязнения. В Черном море отмечено превышение данного показателя на 36 % станций, с максимальными показателями на ст. 7 (46 мг/кг) и ст. 21 (49 мг/кг). На предпроливной ст. 15, так же как и для цинка, зафиксировано некоторое снижение концентрации никеля (25 мг/кг против 37 мг/кг (Котельянец, Коновалов, 2012)). Слабая зависимость отмечена между концентрациями цинка и никеля в донных отложениях и ХЭВ ($r = 0.5$).

На всех исследованных станциях азово-черноморского побережья отмечено превышение концентраций кобальта над средними значениями для шельфа – 14 мг/кг (Митропольский и др., 1982). Повышенное содержание Co в верхнем слое донных отложений имеет место на ст. 7 (165 мг/кг), ст. 8 (122 мг/г), максимальное содержание данного микроэлемента (300 мг/кг) определено на ст. 16, что в 21 раз превышает его среднее содержание.

Распределения хрома и кобальта соответствуют друг другу. И концентрация Cr, так же как и Co, на всех станциях превышает средние значения шельфа (45–90 мг/кг), за исключением черноморской ст. 2, где его концентрация близка к верхней границе нормативных величин (84 мг/кг). Обычно рост содержания Cr характерен для мест скопления плавсредств и в акваториях портов (Емельянов и др., 2004). Максимальное содержание хрома (260 мг/кг) определено на ст. 16. Максимальная концентрация данного металла превышает ориентировочные ПДК почти в 2.5 раза.

Повышенные концентрации ванадия в основном приурочены к прибрежным районам моря. Практически на всех станциях, кроме ст. 2, содержание V превышает значения данного элемента в шельфовой зоне Черного моря (Митропольский и др.,

1982). Максимальная концентрация в Азовском море также отмечена на ст. 16 (421.3 мг/кг), а в Черном море – на ст. 7 (324.7 мг/кг).

Согласно Митропольскому и др., 1982, содержание мышьяка в верхнем слое донных отложений Черного моря от 0 до 130.4 мг/кг. Полученные данные соответствуют отмеченным ранее, однако нижний предел несколько выше – 8.6 мг/кг. Средние величины в Черном море больше, чем в Азовском, – 55.4 и 42.2 мг/кг соответственно. При этом на ст. 2, 12, 18 концентрация As была ниже предела обнаружения методом РФА (< 20 мг/кг). В то же время, согласно Перельман (1989), кларк мышьяка составлял 1 мг/кг, и поэтому исследованные пробы донных отложений Крымского региона можно считать обогащенными данным элементом, за исключением ст. 2, 12, 18. Максимальное содержание мышьяка в предпроливной зоне Керченского пролива характеризует антропогенную нагрузку на данную акваторию, возможно, в связи с влиянием дампинга в этом районе.

Концентрация стронция в черноморских донных отложениях колеблется в пределах 200 (ст. 2) – 647.4 (ст. 8) мг/кг, за исключением ст. 15, где было отмечено максимальное содержание – 3085 мг/кг, которое, возможно, связано с большей способностью мелкодисперсных осадков к накоплению различных контаминантов (Лукьянов и др., 2011). С учетом того, что, по Перельман (1989), кларк составляет 510 мг/кг, в Черном море величины выше данного показателя отмечены на 36 % станций, тогда как в Азовском не превышали его на 100 % станций.

В донных отложениях исследуемых акваторий концентрация свинца была ниже предела обнаружения методом РФА (Методика..., 2002). Однако в районе заповедника «Карадаг» он обнаружен, хотя и в минимальных концентрациях. Тем не менее, по данным Суровой, Кузнецовой (2002), в 2000 г. в пробах воды из источников Гяур-Чешме в Долине Роз, а также в пробах колодезной воды на территории биостанции было обнаружено превышение концентрации свинца более чем в 10 раз (ПДК 0.1 мг/л), тогда как исследования 2001 г. в пресной и морской водах не выявили его. То есть источник Pb является непостоянным. Но, несмотря на наличие данного вида загрязнения, в настоящее время Карадаг по сравнению с другими участками Черного

морья характеризуется полнотой и разнообразием донных гидробионтов (Киселёва и др., 2002).

Среднее содержание Mn в донных отложениях Черного моря составило 0.041 %, максимум (0.056 %) был определен на глубоководной ст. 20, в Азовском – 0.073 % при максимуме 0.083 % на ст. 18. Но концентрация данного элемента существенно меньше его фоновых значений в донных осадках Черного моря (Митропольский и др., 1982).

Пространственное распределение Ti и Fe характеризуется минимальными концентрациями в акватории Каламитского залива (ст. 2) и повышенными в прибрежной акватории м. Айя (ст. 7), предпроливной части Черного (ст. 15) и Азовского морей (ст. 16). Среднее содержание Ti составляет в Черном море 0.987 %, а максимальное (1.618 %, ст. 7) на 39 % выше и превышает среднее на 36 % станций. В Азовском море концентрация Ti фактически на всех станциях выше его содержания в осадках шельфа. Тогда как содержание Fe в Азовском море, так же как и Ti, превышает предельные значения. В Черном море данные показатели несколько ниже. Что касается оксидов титана, если сравнивать с кларком титана в земной коре (0.56 %) (Чертко, Чертко, 2008), то в морских грунтах на всех станциях содержание оксидов титана выше. Титан накапливается преимущественно с железом и корреляционная зависимость между TiO_2 и Fe_2O_3 высокая ($r = 0.97$).

Процессы аккумуляции ТМ в донных отложениях обусловлены многими факторами, интенсивность которых зависит от химического, гранулометрического их состава, pH, Eh среды и др. Соотношение окислительно-восстановительных процессов при этом является одним из ведущих факторов. Однако проведенный нами анализ зависимости концентрации ТМ в морских осадках и водородного показателя корреляционной связи не выявил ($r < -0.4$), тогда как для ХЭВ отмечена обратная зависимость ($r = -0.75$). При этом можно отметить, что на станциях с максимальными концентрациями ТМ отмечены отличные от других параметры Eh (ст. 7 в Черном море и ст. 16 в Азовском). На глубоководной ст. 20 такое явление не прослеживается.

По данным Мур, Рамамурти (1987), можно выделить соединения, в форме которых ТМ локализуются в донных отложениях. Например, основные запасы цинка

ассоциированы с оксидами железа и марганца. Т. С. Папина (2001) и Т. А. Кремлёва с соавт. (2014) также считают, что основными путями накопления тяжелых металлов в донных осадках являются их соосаждения с гидроксидами железа и марганца.

В целом по показателям загрязнения ТМ в Азовском море на большинстве станций полученные значения превышали таковые для черноморской акватории. В акватории Черного моря по степени загрязненности грунтов выделяются донные отложения ст. 7, тогда как в Азовском – ст. 16. Но если в последнем регионе это закономерно с учетом уровня антропогенной нагрузки и природных условий (малые глубины, гранулометрический состав и т. д.), то для акватории заказника «Мыс Айя» это не является характерным. По-видимому, увеличение концентрации ТМ в донных осадках связано с техногенным загрязнением, привносимым субмаринной разгрузкой загрязненных подземных вод (Юровский и др., 2012). В районе м. Айя находятся подводные выходы грунтовых вод, ориентировочный суммарный дебит источников которых – $1915 \text{ м}^3/\text{сутки}$ (Иванов и др., 2008). Дело в том, что в данных областях возникают геохимические барьеры, способствующие накоплению токсических веществ в системе «вода – порода». Широко известны примеры такого накопления тяжелых металлов в донных отложениях у о. Лонг-Айленд (США) (Юровский и др., 2012).

Заключение

1. В настоящее время донные осадки открытого черноморского побережья Крыма, в соответствии с содержанием ХЭВ и физико-химическими показателями, обладают свойствами, типичными для морских донных отложений. Это свидетельствует о благополучном состоянии исследованных акваторий в целом. Донные отложения Черного моря относятся к I–II уровням загрязнения по концентрации ХЭВ, за исключением глубоководных участков и акватории вблизи ялтинского канализационного коллектора, при этом полученные значения находятся на нижней границе III уровня, тогда как для Азовского моря характерен III уровень. В целом можно говорить о тенден-

ции к постепенному увеличению содержания ХЭВ в акватории черноморского побережья, но при этом донные осадки не загрязнены нефтепродуктами.

2. Полученные концентрации ТМ свидетельствуют о том, что их содержание изменяется в широких диапазонах и зоны их повышенных значений не всегда определяются близостью к источнику загрязнения. В Азовском море на большинстве станций полученные концентрации ТМ превышали таковые для

черноморской акватории, в частности, на некоторых полигонах зафиксировано их максимальное содержание в исследованном регионе. Концентрации Zn, Co и Cr, V превышают их естественное содержание в осадках шельфа во всех исследованных районах (за исключением акватории Каламитского залива), а Ni – в акватории Азовского моря, что указывает на наличие источников антропогенного загрязнения.

Библиография

- Ганжара Н. Ф. Почвоведение . М.: Агроконсалт, 2001. 392 с.
- Гуров К. И., Овсяный Е. И., Котельянец Е. А., Коновалов С. К. Факторы формирования и отличительные особенности физико-химических характеристик донных отложений Балаклавской бухты (Черное море) // Морской гидрофизический журнал. 2015. № 4. С. 51–58.
- Добровольский В. В. Основы биогеохимии . М.: Academia, 2003. 397 с.
- Емельянов В. А., Митропольский А. Ю., Наседкин Е. И. и др. Геоэкология Черноморского шельфа Украины . К.: Академперіодика, 2004. 143 с.
- Иванов В. А., Прусов А. В., Юровский Ю. Г. Субмаринная разгрузка подземных вод у м. Айя (Крым) // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2008. № 3. С. 65–75.
- Киселёва Г. А., Кулик А. С., Гаджиева В. В. Зооценоз цистозеры района Карадагского заповедника // Заповедники Крыма. Биоразнообразие на приоритетных территориях: 5 лет после Гурзуфа: Материалы 2-й научной конференции. Симферополь, 2002. С. 58–60.
- Котельянец Е. А., Коновалов С. К. Тяжелые металлы в донных отложениях Керченского пролива // Морской гидрофизический журнал. 2012. № 4. С. 50–60.
- Кремлёва Т. А., Шавнин А. А., Паничев С. А. Характер распределения микроэлементов в донных отложениях с низким содержанием органического вещества в озерах Западной Сибири // Вестник Тюменского государственного университета. Химия. 2014. № 5. С. 26–35.
- Крыленко М. В., Крыленко В. В. Научное обеспечение сбалансированного планирования хозяйственной деятельности на уникальных морских береговых ландшафтах и предложения по его использованию на примере Азово-Черноморского побережья // Отчет по НИР. 2013. Т. 7. Азовское море / Южное отделение Института океанологии им. П. П. Ширшова РАН. Геленджик, 2013. С. 1157.
- Лукьянов С. А., Лебедев А. А., Шварцман Ю. Г. Гранулометрический состав донных отложений и его распределение в устьевой зоне р. Северной Двины // Вестник Северного (Арктического) федерального университета. Серия: Естественные науки. 2011. № 2. С. 13–19.
- Методика выполнения измерений массовой доли металлов и оксидов металлов в порошковых пробах почв методом рентгенофлуоресцентного анализа, регламентированная в документе М049-П/02 . СПб.: ООО «Спектрон», 2002. 16 с.
- Миронов О. Г. Санитарно-биологическая характеристика Азовского моря // Гидробиологический журнал. 1996. Т. 32. № 1. С. 61–67.
- Миронов О. Г., Кирюхина Л. Н., Дивавин И. А. Санитарно-биологические исследования в Черном море / АН УССР, Ин-т биологии южных морей. СПб: Гидрометеиздат, 1992. 115 с.
- Миронов О. Г., Миловидова Н. Ю., Кирюхина Л. Н. О предельно допустимых концентрациях нефтепродуктов в донных осадках прибрежной зоны Черного моря // Гидробиологический журнал. 1986. Т. 22. № 6. С. 76–78.
- Митропольский А. Ю., Безбородов А. А., Овсяный Е. И. Геохимия Черного моря . К.: Наукова думка, 1982. 114 с.
- Мур Дж. В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах : Пер. с англ. М.: Мир, 1987. 310 с.
- Никаноров А. М. Гидрохимия . Л.: Гидрометиздат, 1989. 351 с.

- Папина Т. С. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду: вода – взвешенное вещество – донные отложения речных экосистем : Аналитический обзор. Сер. Экология. Вып. 62 / ГПНТБ СО РАН; ИВЭП СО РАН. Новосибирск, 2001. 58 с.
- Перельман А. И. Геохимия . М.: Высшая школа, 1989. 528 с.
- Петренко О. А., Жугайло С. С., Авдеева Т. М. Результаты многолетних исследований уровня загрязнения морской среды Азово-Черноморского рыбохозяйственного бассейна // Труды ЮНИ-РО. 2015. Т. 53. С. 4–18.
- Рубцова С. И., Тихонова Е. А., Бурдиян Н. В., Дорошенко Ю. В. Оценка экологического состояния севастопольских бухт по основным химическим и микробиологическим критериям // Морск. экол. журн. 2013. № 2. Т. XII. С. 38–50.
- Руководство по методам химического анализа морских вод / Под ред. С. Г. Орадовского. Л.: Гидрометеиздат, 1977. С. 118–131.
- Совга Е. Е., Башкирцева Е. В., Степаняк Ю. Д. Экологическое состояние акватории Керченского пролива до катастрофических событий ноября 2007 г. // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. 2008. № 17. С. 184–193.
- Сурова Н. А., Кузнецова Е. Ю. Исследование антропогенного загрязнения природных экосистем Карадага // Материалы 2-й научной конференции «Заповедники Крыма. Биоразнообразие на приоритетных территориях: 5 лет после Гурзуфа». Симферополь, 2002. С. 146–148.
- Тихонова Е. А., Бурдиян Н. В., Соловьёва О. В., Дорошенко Ю. В. Химические и микробиологические показатели донных отложений Керченского пролива после аварии судна «Волгонефть-139» // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. М.: ВНИИОЭНГ, 2015. № 4. С. 12–16.
- Тихонова Е. А., Гусева Е. В. Динамика нефтяного загрязнения донных осадков и прибрежных наносов Керченского пролива после аварийного разлива мазута в ноябре 2007 г. // Современные рыбохозяйственные и экологические проблемы Азово-Черноморского региона: Материалы 7-й междунар. научн. конференции. Керчь, 2012. Т. 1. С. 253–255.
- Чертко Н. К., Чертко Э. Н. Геохимия и экология химических элементов: Справочное пособие . Минск: Издательский центр БГУ, 2008. 140 с.
- Юровский Ю. Г., Юровская Т. Н., Прусов А. В. Проблемы оценки экологического состояния донных отложений и субмаринная разгрузка подземных вод // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. 2012. Вып. 26 (1). С. 58–63.

EVALUATION OF THE CONTAMINATION LEVEL OF SEA BOTTOM SEDIMENTS ON THE CRIMEAN COAST OF THE BLACK AND AZOV SEAS

TIKHONOVA
Elena Andreevna

IMBR, tihonova@mail.ru

KOTELYANETS
Ekaterina Aleksandrovna

MHI, plistus@mail.ru

SOLOV
Olga Victorovna

IMBR, kozl_ya_oly@mail.ru

Key words:

bottom sediments
chloroform-extractable substances
oil hydrocarbons
heavy metals
the Black Sea
the Sea of Azov

Summary: Within the framework of the 83-rd cruise of the research vessel "Professor Vodyanitsky" (January-February 2016) a coastal area of the Crimea was investigated. The studied regions – water space of the Black and Azov Seas and pre-strait-area of the Kerch Strait - have varying degrees of the anthropogenic load. The aim of the work was to study the content of chloroform-extractable substances (CES), oil hydrocarbons (OH) and heavy metals (HM) in the sediments of the Azov-Black Sea basin including the areas of the north-western shelf of the southern coast of the Crimea, the Kerch Strait and the south-western part of the Azov Sea. Samples were obtained at 21 stations using an automatic dredge. In the Black Sea, bottom sediment sampling points were located at the depth from 24 to 83 m, with the exception of a deep-sea station (1040 m). At the stations located in the Azov Sea the depth did not exceed 9 - 18 m. In the prepared samples the total amount of CES was determined by gravimetric method, the content of OH was determined by the method of infrared spectrometry using spectrophotometer SPM-1201, the total content of metals As, Cr, Co, Ni, Pb, Zn, V, Sr, and metals oxides TiO₂, MnO, Fe₂O₃ using XRF spectrometer "Max Spectroscan-G". All the results for CES and OH concentrations were counted per 100 g of air-dried sediment (air.-dry.b.s.). According to the received data CES content in the sediments of the Black Sea ranges from 10 to 110 mg/100 g air.-dry.b.s. At the most stations OH concentration was in line with the trace values (less than 5 mg / 100 g) - from 1.7 to 10 mg / 100 g. In the Sea of Azov these figures were slightly higher and accounted for CES - from 107 to 187 mg / 100 g, which corresponds to level III pollution, while OH - were in the same range as those in the Black sea (from 6.9 to 10.2 mg / 100 g). At the most stations in the Azov Sea the content of HM exceeded values obtained in the Black Sea. Now (2016) in the open Crimean coast bottom sediments of the Black Sea have properties typical for marine sediments of the studied area. There is an upward trend in the content of chloroform-extracted substances in the Black Sea region, but the sediments are not contaminated with oil products. Taking into account the physical-chemical characteristics of marine sediments, it can be stated that the condition the studied area as a whole is safe.

Reviewer: V. A. Dauvalter

Received on: 06 May 2016

Published on: 17 December 2016

References

Ganzhara N. F. The soil science. M.: Agrokonsalt, 2001. 392 p.

- Gurov K. I. Ovsyanyy E. I. Kotel'yanec E. A. Konovalov S. K. Factors of the formation and features of the physical and chemical characteristics of bottom sediments in the Balaklava Bay (the Black Sea), *Morskoy gidrofizicheskiy zhurnal*. 2015. No. 4. P. 51–58.
- Dobrovol'skiy V. V. The basis of biogeochemistry. M.: Academia, 2003. 397 p.
- Emel'yanov V. A. Mitropol'skiy A. Yu. Nasedkin E. I. The geoecology of the Black Sea shelf of Ukraine. K.: Akademperiodika, 2004. 143 c.
- Ivanov V. A. Prusov A. V. Yurovskiy Yu. G. The submarine groundwater discharge in the cape Aya region (Crimea), *Geologiya i poleznye iskopaemye Mirovogo okeana*. 2008. No. 3. P. 65–75.
- Kulik A. S. Gadzhieva V. V. The zoocenoses of Cystoseira of Karadag Reserve region, *Zapovedniki Kryma. Bioraznoobrazie na prioritetnyh territoriyah: 5 let posle Gurzufa: Materialy 2-y nauchnoy konferencii. Simferopol'*, 2002. P. 58–60.
- Kotel'yanec E. A. Konovalov S. K. The trace metals in the sea bottom sediments of the Kerch strait, *Morskoy gidrofizicheskiy zhurnal*. 2012. No. 4. P. 50–60.
- Shavnin A. A. Panichev S. A. Distribution of trace elements in benthal deposits with a low content of organic matter in the lakes of West Siberia, *Vestnik Tyumenskogo gosudarstvennogo universiteta. Himiya*. 2014. No. 5. P. 26–35.
- Krylenko M. V. Krylenko V. V. The scientific support of balanced planning economic activity on the unique marine coastal landscape and suggestions on how to use on the example of the Azov-Black Sea coast, *Otchet po NIR*. 2013. T. 7. Azovskoe more / Yuzhnoe otdelenie Instituta okeanologii im. P. P. Shirshova RAN. Gelendzhik, 2013. P. 1157.
- Luk'yanov S. A. Lebedev A. A. Shvarcman Yu. G. Granulometric composition of the ground sediments and its distribution in the estuarine zone of the Northerh Dvina River, *Vestnik Severnogo (Arkticheskogo) federal'nogo universiteta. Seriya: Estestvennye nauki*. 2011. No. 2. P. 13–19.
- Methods of measurement of the mass fraction of metals and metal oxides in dry powder soil samples by X-ray fluorescence analysis. SPb.: OOO «Spektron», 2002. 16 p.
- Mironov O. G. Sanitary and biological characteristics of the Azov Sea, *Gidrobiologicheskiy zhurnal*. 1996. T. 32. No. 1. P. 61–67.
- Mironov O. G. Kiryuhina L. N. Divavin I. A. Sanitary and biological research in the Black Sea, AN USSR, *Int biologii yuzhnyh morey*. SPb: Gidrometeoizdat, 1992. 115 p.
- Mironov O. G. Milovidova N. Yu. Kiryuhina L. N. About the maximum permissive concentrations of oil product in the sea bottom sediments of the Black Sea coastal zone, *Gidrobiologicheskiy zhurnal*. 1986. T. 22. No. 6. P. 76–78.
- Mitropol'skiy A. Yu. Bezborodov A. A. Ovsyanyy E. I. Geochemistry of the Black Sea. K.: Naukova dumka, 1982. 114 p.
- Ramamurti S. Heavy metals in natural waters: Per. s angl. M.: Mir, 1987. 310 p.
- Nikanorov A. M. Hydrochemistry. L.: Gidrometizdat, 1989. 351 p.
- Papina T. S. Transport and distribution features of heavy metals in a row: water –suspended matter – bottom sediments of river ecosystems: *Analiticheskii obzor. Ser. Èkologiya. Vyp. 62, GPNTB SO RAN; IVEP SO RAN. Novosibirsk*, 2001. 58 p.
- Perel'man A. I. Geochemistry. M.: Vysshaya shkola, 1989. 528 p.
- Petrenko O. A. Zhugaylo S. S. Avdeeva T. M. Content of petroleum products in water, ground deposits and soils in the recreation area of the Kerch and Kosa Tuzla Island, *Trudy YugNIRO*. 2015. T. 53. P. 4–18.
- Rubcova S. I. Tihonova E. A. Burdiyan N. V. Doroshenko Yu. V. The estimation of the ecological state of Sevastopol bays by basic chemical and microbiological criteria, *Morsk. ekol. zhurn*. 2013. No. 2. T. III. P. 38–50.
- Manual by the methods of chemical analysis of sea water, Pod red. P. G. Oradovskogo. L.: Gidrometeoizdat, 1977. P. 118–131.
- Sovga E. E. Bashkirceva E. V. Stepanyak Yu. D. The ecological status of the water area of the Kerch Strait till the catastrophic events of November 2007, *Èkologicheskaya bezopasnost' pribrezhnoy i shel'fovoy zon i kompleksnoe ispol'zovanie resursov shel'fa*. 2008. No. 17. P. 184–193.
- Surova N. A. Kuznecova E. Yu. The research of anthropogenic pollution of the Karadag natural ecosystems, *Materialy 2-y nauchnoy konferencii «Zapovedniki Kryma. Bioraznoobrazie na prioritetnyh territoriyah: 5 let posle Gurzufa»*. Simferopol', 2002. P. 146–148.
- Tihonova E. A. Burdiyan N. V. Doroshenko Yu. V. Chemical and microbiological parameters of the Kerch strait sea bottom sediments after the accident of «Volgoneft-139» ship, *Zaschita okruzhayushey sredy v neftegazovom komplekse*. M.: VNIIOENG, 2015. No. 4. P. 12–16.
- Tihonova E. A. Guseva E. V. The dynamics of oil pollution in sea bottom sediments and coastal sediments of the Kerch Strait after the emergency oil spill in November 2007, *Sovremennye rybohozyaystvennye i ekologicheskie problemy Azovo-Chernomorskogo regiona: Materialy 7-y mezhdunar. nauchn. konferencii. Kerch'*, 2012. T. 1. P. 253–255.
- Chertko N. K. Chertko E. N. Geochemistry and Ecology of chemical elements: a reference manual. Minsk: Izdatel'skiy centr BGU, 2008. 140 p.

Yurovskiy Yu. G. Yurovskaya T. N. Prusov A. V. Problems of estimation of the environmental condition of sea bottom sediment and the submarine groundwater discharge, Ekologicheskaya bezopasnost' pribrezhnoy i shel'fovoy zon i kompleksnoe ispol'zovanie resursov shel'fa. 2012. Vyp. 26 (1). P. 58–63.