



УДК 551.46 (262.5)

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ДОННЫХ ОСАДКОВ СЕВАСТОПОЛЬСКОЙ БУХТЫ (ЧЕРНОЕ МОРЕ)

© Е. И. Овсяный, А. С. Романов, О. Г. Игнатъева

Морской гидрофизический институт Национальной Академии наук Украины,
Севастополь, Украина

Поступила 1 июля 2002 г., после переработки 2 июня 2003 г.

Определены концентрации некоторых тяжелых металлов (меди, цинка и марганца) в донных отложениях Севастопольской бухты. Степень загрязнения донных осадков тяжелыми металлами значительно отличается в различных зонах бухты и зависит от близости к источникам загрязнения и физических свойств осадков.

Ключевые слова: тяжелые металлы, донные осадки, Севастопольская бухта, Черное море

The concentrations of selected trace metals (copper, zinc, manganese) were determined in sediments from the Sevastopol Bay. The degree of sediment contamination with trace metals in this bay varied considerably, depending on pollution load and physical properties of the sediments.

Key words: trace metals, sediments pollution, Sevastopol bay, the Black Sea

Долгосрочные перспективы развития Севастопольского региона, особенно роста его курортно-рекреационного и туристического значения, требуют изучения его экологического состояния и оценки уровня загрязненности. Одним из наиболее объективных и надежных показателей общего состояния акватории является содержание тяжелых металлов (ТМ) в донных отложениях (ДО) [3, 5].

Попадая в бассейн различными путями, ТМ претерпевают изменения и переходят из водной фазы в твердую матрицу ДО. Активно накапливая ТМ, ДО становятся носите-

лем кумулятивного техногенного воздействия. Изменение условий захоронения ТМ в ДО (Еh, рН, комплексообразование, механическое перемешивание и др.) может вызвать иммобилизацию металлов из толщи отложений в воду и, как следствие, вторичное загрязнение. Концентрации ТМ меняются в результате процессов сорбции минеральным и органическим веществом, комплексообразования, образования и осаждения труднорастворимых соединений, коагуляции и др. Интенсивность каждого из этих процессов зависит от минералогического и гранулометрического состава

осадков и взвеси, гидрологических характеристик и гидрохимического режима водоема [6].

Выбрав в качестве объекта исследования Севастопольскую бухту, авторы настоящей работы рассматривали содержание Cu, Zn и Mn в поверхностном слое ДО, так как эти металлы относятся к различным типам распределения элементов в процессе седиментогенеза [4].

Севастопольская бухта относится к акваториям активного хозяйственного использования, в которую поступают промышленные и хозяйственно-бытовые сточные воды, а также ливневые воды с площади водосборного бассейна, в которую входит территория Севастополя. Ежедневно в бухту сбрасывается 10 - 15 тыс. м³ неочищенных или условно чистых вод, с которыми в водную среду попадает широкий спектр загрязняющих веществ с концентрациями, значительно превышающими допустимые нормы [8]. Гидродинамической особенностью бухты является наличие антициклонической динамической структуры с конвергенцией в центре и подъёмом изоповерхностей на периферии. Это приводит к существованию квазистационарной области в центре бухты, которая оказывает влияние на динамику и распределение фаций современных донных осадков и, как следствие, на процессы накопления ТМ в ДО [7].

Материал и методы. Пробы ДО отбирались дночерпателем Петерсена с площадью захвата 0.025 м² по сетке станций, представленной на рис. 1. Для анализа использовалась центральная часть осадка, которая не соприкасалась со стенками пробоотборника. Пробу с помощью пластмассового шпателя помещали в полиэтиленовую банку объемом 100 см³, с завинчивающейся пробкой. До анализа пробы хранили в морозильной камере при темпера-

туре -18°С. Для изучения ДО применялись методы гранулометрического и химического анализов, а также определялась их естественная влажность.

Гранулометрический анализ производился ситовым методом разделения грунта на фракции без промывки водой (сухое рассеивание) набором сит 5, 2, 1, 0.5, 0.25, 0.25, 0.1 и 0.05 мм. Органический углерод определяли методом окисления хромовосернистой смесью по модификации Орлова [9]. Окислительно-восстановительный потенциал и рН осадков измеряли по методике Шишкиной [10]. Определение тяжелых металлов в донных осадках производилось методом разложения проб смесью концентрированной азотной кислоты и пероксида водорода [2] с последующим измерением концентрации металлов в полученном растворе на атомно-абсорбционном спектрофотометре "Сатурн-3П1" с электротермическим атомизатором проб "Графит-2" и дейтериевым корректором фона. Содержание тяжелых металлов рассчитывалось в мг/кг сухого осадка.

Естественная влажность определялась весовым методом по общепринятой методике [11].

Результаты. По данным внешнего осмотра и предварительной диагностики, ДО Севастопольской бухты представлены, в основном, песчаными алевроито-пелитами и, в меньшей степени, – алевроито-пелитовыми песками и заиленными ракушняками.

Алевроито-пелитовые илы представляли собой текучие, малопластичные образования черного цвета, указывающего на восстановительные условия осадка. Большинство проб имели резкий мазутно-сероводородный запах. Естественная влажность изменялась от 38 до 72 %.

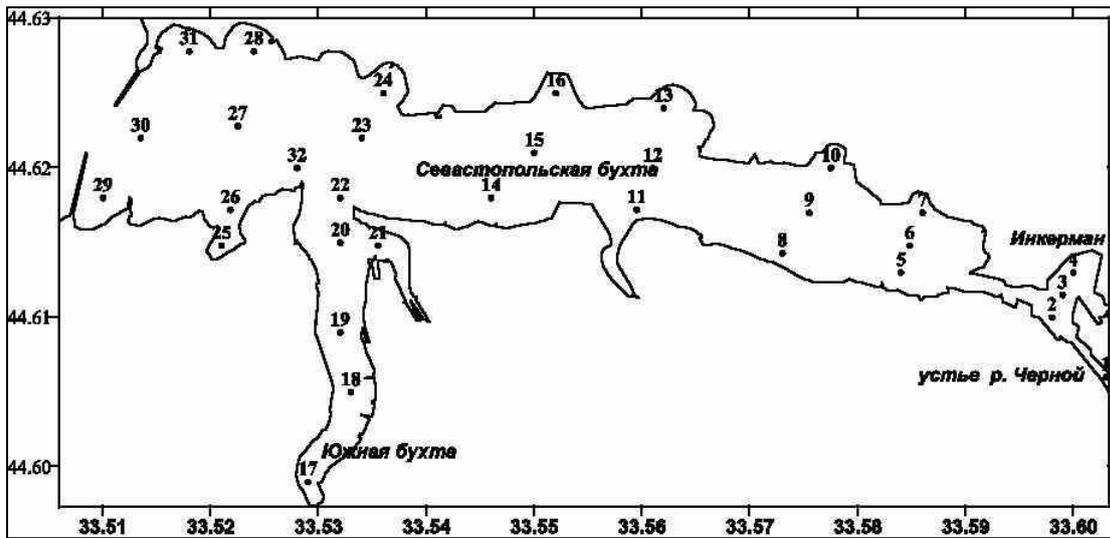


Рис. 1. Схема станций отбора проб поверхностного слоя донных осадков Севастопольской бухты в июле 2001 г.

Fig. 1. Sampling locations of superficial sediments in the Sevastopol Bay in July, 2001

Цвет заиленных песков менялся от светло-коричневого до коричнево-серого в зависимости от фазового состава мелкодисперсных фракций. Естественная влажность этого типа ДО варьировала от 30 до 63 %. Некоторые образцы имели сероводородный запах. Немногочисленные ракушняки светло-серого или светло-коричневого цвета имели естественную влажность от 27 до 51 %.

На рис. 2 представлена трехкомпонентная диаграмма, построенная по результатам гранулометрического анализа в соответствии с десятичной шкалой [1]. Очевидно, что в пробах ДО Севастопольской бухты отсутствуют крупнозернистые фракции. К среднезернистым осадкам можно отнести пробы, взятые на станциях 13, 26 и 28. Точки диаграммы, сосредоточенные в правом нижнем углу треугольника, отражают количественные отношения мелкодисперсных фракций, которые составляли преобладающее большинство. Так как фракция становится морфологически значимой, если ее количество в составе ДО пре-

вышает 30 %, физико-химические свойства осадков со станций 9, 13, 24, 25, 26, 28 и 31 определялись преимущественно песками.

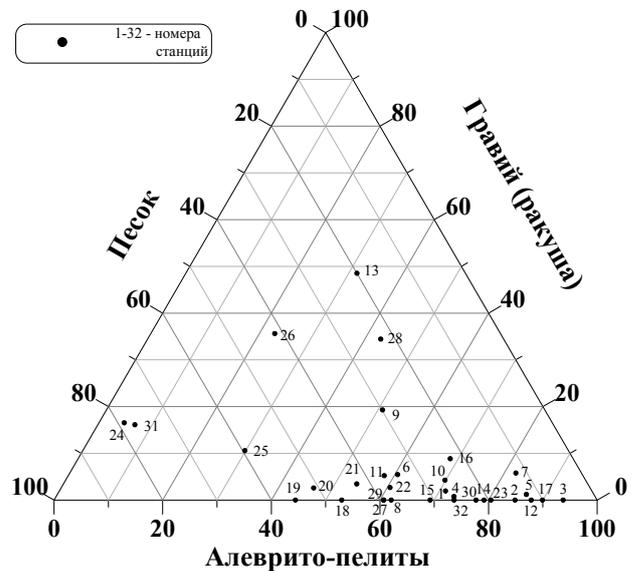


Рис. 2. Трехкомпонентная диаграмма гранулометрического состава донных осадков Севастопольской бухты

Fig. 2. Ternary diagram of granulometric composition of the superficial sediments in the Sevastopol Bay

На станциях 1, 8, 11, 15, 18, 19, 20, 21, 22 и 29 равнозначную роль играли как алеври-

то-пелитовая, так и песчаная фракции, а в остальных пробах преобладающей являлась мелкодисперсная илистая фракция, определяющая высокую сорбционную емкость ДО. Статистический анализ связей естественной влажности ДО с количеством алеврито-пелитовых фракций показал высокий коэффициент корреляции (0.94).

В зависимости от величины антропогенной нагрузки и с учетом гранулометрического состава ДО, Севастопольская бухта была разделена на шесть районов, в каждом из которых было приблизительно оценено процентное содержание алеврито-пелитовых и песчаных фракций (табл.):

- устье реки Чёрной: станция 1;
- район Инкермана: станции 2, 3 и 4;
- район нефтяной гавани, судоремонтного дока и бухты Голландия: ст. 5, 6, 7, 8, 9, 10 и 13;
- центральная часть Севастопольской бухты: ст. 11, 12, 14, 15, 16, 22, 23 и 24;
- Южная и Артиллерийская бухты: ст. 17, 18, 19, 20, 21, 25 и 26;
- район выхода из бухты: ст. 27, 28, 29, 30, 31 и 32.

Ниже рассматриваются особенности распределения каждого из трех металлов в ДО.

Таблица. Концентрации тяжелых металлов, органического углерода и pH в поверхностном слое донных осадков Севастопольской бухты

Table. Concentration of heavy metals, organic carbon and pH in superficial sediments from the Sevastopol Bay

Район	Тип осадков	% от общей площади	Cu, мг/кг сух. веса	Zn, мг/кг сух. веса	Mn, мг/кг сух. веса	pH	C орг. % масс.
1	алеврито-пелиты	100	1.02	44.21	10.75	7.87	2.00
2	алеврито-пелиты	100	1.07	23.37	3.19	7.80	3.83
3	алеврито-пелиты	85	4.74	41.68	6.53	7.85	5.69
3	пески	15	4.11	29.99	3.46	7.90	4.08
4	алеврито-пелиты	100	4.39	31.94	6.67	8.10	3.95
5	пески	100	11.19	29.60	7.10	8.13	5.44
6	алеврито-пелиты	7	0.43	17.61	19.43	7.99	1.71
6	пески	93	0.93	15.94	13.00	7.79	1.61

Медь. Пространственное распределение меди весьма неоднородно по площади бухты. В таблице приведены средние значения концентраций по выделенным шести районам бухты. В верховье бухты, которая наиболее подвержена влиянию речного стока, отмечались минимальные концентрации меди (0.78 - 1.88 мг/кг). Концентрации такого же порядка наблюдались на выходе из бухты, что определяется динамикой и гидрохимическим режимом вод в этом районе. Максимальные концентрации (более 10 мг/кг) приурочены к мес-

там разгрузки техногенных стоков – южная сторона бухты и особенно Южная бухта, где сосредоточены промышленные судостроительные и судоремонтные предприятия. Здесь в донных осадках наблюдались отрицательные значения Eh (-100 ÷ 120 mV, рис.3), повышенные значения pH (8.2 - 8.55) и массовой доли органического углерода (более 5 %). Величина коэффициента корреляции меди с алеврито-пелитовыми фракциями осадка ($r = 0.70$) свидетельствует о весьма значимой связи.

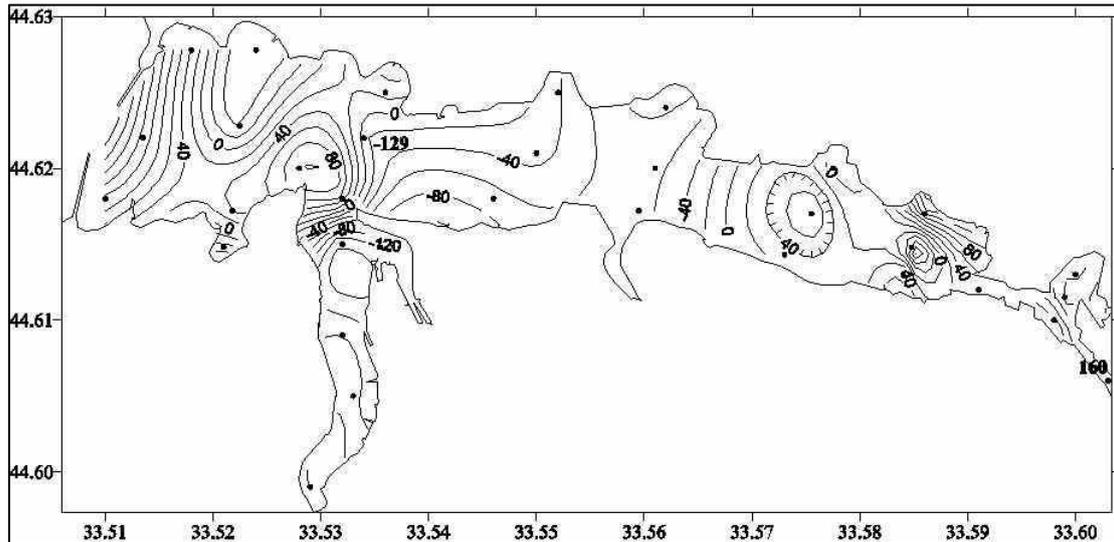


Рис.3. Распределение окислительно-восстановительного потенциала в поверхностном слое донных осадков Севастопольской бухты

Fig.3. Redox potentials distribution in superficial sediments from the Sevastopol Bay

Цинк. Пространственное распределение цинка также неоднородно по площади ДО бухты (табл.). В устьевой части ДО содержали 19.81 - 26.69 мг/кг цинка. Увеличение концентрации отмечалось в районе ст.7, 8, 9 и 10, где находятся нефтяная гавань и ремонтный док судостроительного завода. В центральной части бухты регистрировались относительно невысокие концентрации Zn. Область наиболее высоких концентраций охватывала площадь бухты, на которой расположены ст. 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22 и 24 с максимумом на 24-й станции (49,49 мг/кг). Массовая доля органического углерода в этом районе достигала 5 - 6 % (табл.), pH = 7.4-8.0 (табл.), Eh = -40 ÷ -80 mV (рис. 3). К выходу из бухты отмечалось снижение содержания Zn, однако, в районе ст.25 и 26 (бухта Артиллерийская) наблюдалась область повышенных значений. Связи между содержанием цинка в донных осадках и количеством алевро-пелитовой фракции не обнаружено, что подтверждает его меньшую, чем у Си связь с донными осадками.

Марганец. Распределение марганца характеризует специфику миграции и седиментации этого элемента. Ведущую роль в его распределении играют внутриводоёмные процессы. Севастопольская бухта является заливом эстуарного типа. В процессе взаимодействия распресненных вод, которые сформировались в бухте (соленость 16 - 17.5 ‰), с более солеными водами открытой части Черного моря значительная часть марганца выпадает в осадок. Поэтому его максимальные концентрации (выше 20 мг/кг) приурочены к району выхода из бухты. В то же время этот район характеризовался положительными значениями Eh (60 mV и более; см. рис.3), значениями водородного показателя порядка 7.8 и массовой долей органического углерода менее 2 % (табл.). Повышенные концентрации марганца наблюдались в верховье бухты, где так же распресненные воды с соленостью 13 - 15 ‰, поступающие из речного канала (ст. 2), взаимодействуют с относительно более солеными водами (15.8 - 17.5 ‰) собственно бухты.

По-

вышенные концентрации марганца в Южной бухте (до 11 мг/кг) следует отнести к источникам антропогенного характера.

Обсуждение. Микроэлементы попадают в ДО в результате процессов седиментации и оказываются аккумулярованными поровыми и внутренними водами, карбонатами, глинистыми минералами, органическим материалом, гидроксидами Fe, оксидами Mn, сульфидами, силикатами, компонентами биоты. Важным фактором, влияющим на адсорбционную способность ионов ТМ, является размер частиц осадка. Способность к катионному обмену объясняется как развитой активной поверхностью осадков высокой степени

дисперсности, так и физико-химическими особенностями глинистых минералов, составляющих основную массу таких осадков. Поэтому присутствие относительно высокой доли песчаных фракций в ДО районов, несущих повышенную антропогенную нагрузку (Артиллерийская и Южная бухты), может иметь негативные последствия для водной среды из-за пониженных сорбционных свойств песчаных осадков.

Распределение гранулометрических фракций в поверхностном слое ДО (рис. 4) Севастопольской бухты определяется морфометрическими и гидрологическими факторами.

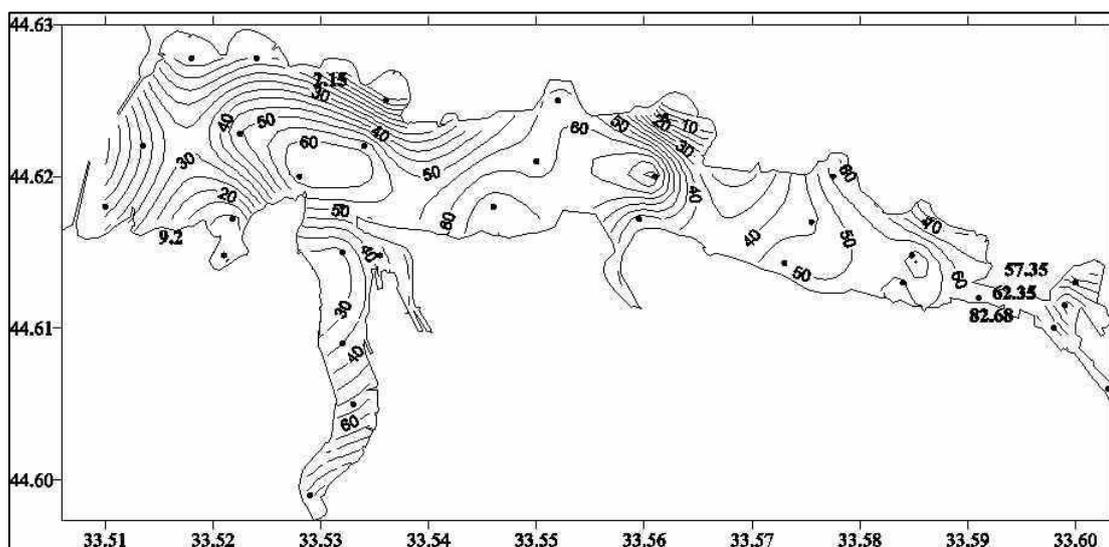


Рис. 4 Распределение мелкоалевритовых и пелитовых фракций (%) в поверхностном слое донных осадков Севастопольской бухты.

Fig. 4. Silt and pelite fractions distribution (%) in superficial sediments from the Sevastopol Bay

Паводковый характер реки Черной обуславливает качественную и пространственную неоднородность поступающего в бухту терригенного материала. Лавинная седиментация в кутовой части бухты определяет отложение крупнозернистых фракций осадка. Гашение скорости потока к центральной части бухты приводит к выпадению из него мелко-

дисперсных фракций. У выхода из бухты также наблюдается преобладание крупнозернистых фракций осадка, образованных вследствие высокой абразионной деятельности. Области распространения песчаных грунтов и ракушки сосредоточены, в основном, вдоль береговой полосы Северной стороны, Артилле-

рийской бухты и центральной части Южной бухты, что вызвано размывом берегов.

Учитывая, что ТМ в ДО присутствуют, главным образом, в трех формах: в виде хорошо растворимых соединений и комплексов (в жидкой фазе отложений – в поровых водах), в адсорбированных формах (на пелитовых фракциях) и, наконец, в виде твердых соединений (сульфидов, оксидов, гидроксидов и т.д.) различной степени растворимости, гранулометрические и минералогические характеристики ДО Севастопольской бухты должны обуславливать достаточно высокую емкость катионного обмена.

Характерной особенностью меди является способность сорбироваться на взвешенных веществах и частицах ДО путем адсорбции на поверхности гидроксидов Fe и Mn, участвовать в процессах ионного обмена с глинистыми минералами и взаимодействия с высокомолекулярными органическими соединениями. Поэтому медь характеризуется как слабо подвижный элемент. В целом она проявляет себя как типично техногенный металл. В локализации максимальных концентраций меди четко проявляется её связь с глинистым материалом, который является ее активным сорбентом.

Прочность связей цинка с ДО и взвешенными частицами меньше, чем у меди, что характеризует его как более подвижный металл. Обращает на себя внимание тот факт, что повышенное содержание Zn связано с местами стоянки, ремонта и окраски судов. Краски и покрытия для корпусов судов содержат в большом количестве Zn в качестве антикоррозионного компонента. Технология окраски судов не предполагает защиту акватории, что приводит к накоплению Zn в ДО частей бухты, где производятся такие работы.

В целом распределение Zn, как и Cu, носит ярко выраженный техногенный характер.

Тот факт, что в зонах повышенных концентраций Zn и Cu регистрировались отрицательные значения Eh, повышенные значения рН и значения массовой доли органического углерода выше 4 %, является характерным признаком загрязнения ДО и подтверждает их антропогенное происхождение.

Сравнение уровней концентрации меди и цинка в донных отложениях Севастопольской бухты и Балтийских гаваней (Рижской и Вентспилской) [12] показало, что они примерно одинаковы, несмотря на меньшую промышленную нагрузку Севастопольского региона.

Важность исследования марганца в ДО определяется, прежде всего, той ролью, которую этот элемент, наряду с железом, играет в миграции тяжелых металлов. В окислительной среде марганец присутствует в морской воде в виде гидроксидов. При изменении окислительной обстановки на восстановительную ($Eh = +20 \div -190 \text{ mV}$) марганец способен накапливаться в водной среде до довольно значительных концентраций (до 80 μM). Летом, в период стагнации, в придонном слое формируется зона с низким содержанием кислорода (менее 1.4 мл/л). В таких условиях обычно наблюдается повышенное содержание растворенного марганца. При определенных гидрологических ситуациях марганец выносится из Южной бухты и, попадая в качественно иные окислительно-восстановительные условия района выхода из бухты, переходит в нерастворимые формы, повышая концентрацию Mn в ДО.

Одной из главных характеристик техногенного загрязнения является его интенсивность, которая определяется степенью накоп-

ления загрязняющего элемента по сравнению с природным фоном. Показатель интенсивности загрязнения – фактор загрязнения (ΦZ) рассчитывался по формуле:

$$\Phi Z = C_i / C_{\phi}$$

где C_i – концентрация элемента в изучаемом объекте, C_{ϕ} – фоновая концентрация элемента.

В качестве значений C_{ϕ} приняты значения станции 30, на которой почти все загрязнители имели низкие концентрации. Поскольку техногенные аномалии чаще всего имеют полиэлементный состав, то для каждой станции были рассчитаны индексы степени загрязнения ($ИСЗ$), представляющие собой средние геометрические значения факторов загрязнения по каждому микроэлементу [13].

$$ИСЗ = \sqrt[i]{\Phi Z_1 \times \Phi Z_2 \times \dots \times \Phi Z_i},$$

где i – число металлов

Индексы загрязнения (рис. 5) донных отложений микроэлементами имеют высокие значения в Южной бухте, в районе судоремонтного дока, в центре бухты на ст. 11, 12, 13, 14, 15 и 16. Максимальное значение индекса загрязнения – 5.5 для ст. 13 (бухта Голландия). На остальной территории бухты $ИСЗ$ превышают величину индекса фоновой станции в 1,5 - 2 раза, между тем саму фоновую станцию можно считать лишь условно чистой, так как она расположена в пределах бухты.

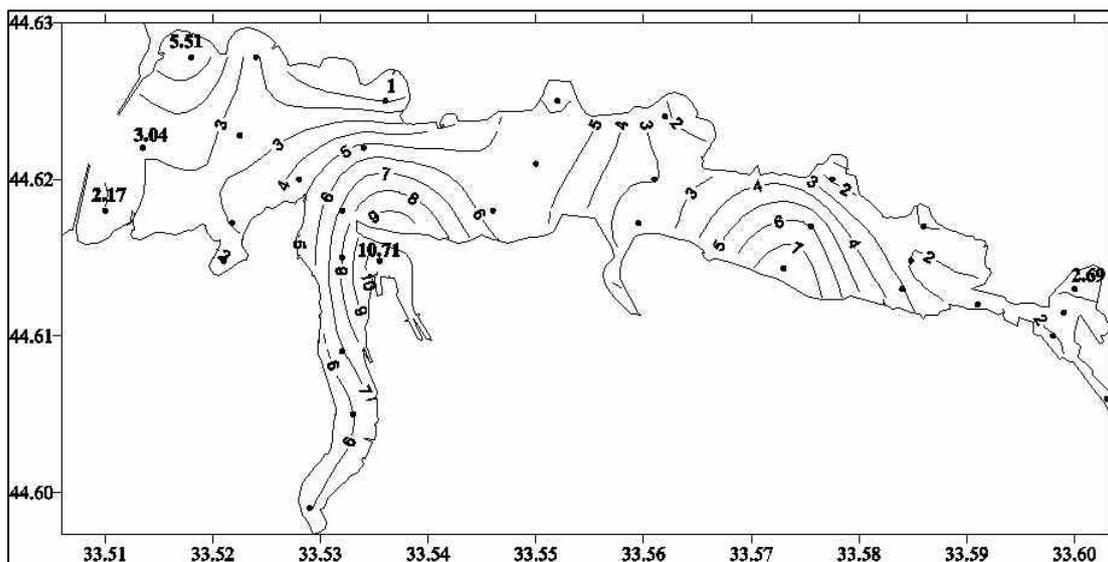


Рис. 5. Распределение индекса степени загрязнения ($ИСЗ$) в поверхностном слое донных осадков Севастопольской бухты

Fig. 5. Pollution level indices (PLI) distribution in superficial sediments from the Sevastopol Bay

Выводы. Зоны повышенной концентрации ТМ приурочены к местам наиболее интенсивного сброса промышленных, коммунальных и ливневых стоков. Протяженность и конфигурация этих зон определяется гидрологическим режимом Севастопольской бухты и морфологическими особенностями её донных осадков. В кутовой части бухты течения реки

Черной формируют песчаную фракцию осадка, плохо аккумулирующую ТМ. То же самое происходит при выходе из бухты, усугубляясь более интенсивным водообменом с открытым морем. Размещение выпусков сточных вод и судоремонтных площадей в бухте Южной и на противоположенной части Северной стороны привело к формированию устойчивой

протяженной зоны повышенного содержания ТМ. Наличие в этом районе квазистационарного круговорота и скопление мелкозернистых фракций в осадках усиливает способность к накоплению микроэлементов в ДО этой части бухты.

Сравнительная оценка состояния загрязнений ТМ исследуемого района и других импактных зон (например, балтийских гаваней) показала, что уровни концентраций меди и цинка в донных отложениях Рижской и Вентспилской портовых акваториях [12] и Севастопольской бухты примерно одинаковы, несмотря на меньшую промышленную нагрузку Севастопольского региона. Вызывают

опасение определившиеся зоны токсического риска. В условиях продолжающегося поступления тяжелых металлов в воды бухты эти зоны могут стать очагами экологического бедствия.

Работа проводилась при поддержке INTAS (проекты 99-01390 и 01-0788).

Благодарности. Авторы выражают благодарность Н. И. Чумаковой за помощь в определении тяжелых металлов и В. П. Малахову за квалифицированные консультации по вопросам морской геологии.

1. Алексеева Т. Н., Свальнов В. Н. К методике гранулометрического анализа тонкозернистых осадков // *Океанология*, 2000. – 40, вып. 2. – С. 304 - 312.
2. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. – М.: Химия, 1984. – 432 с.
3. Брукс Р. Р. Химия окружающей среды. – М.: Химия, 1982. – 371с.
4. Волков И. И. Химические элементы в толще глубоководных осадков Черного моря // *Исследования по химии моря*. Тр. института океанологии им. П.П. Ширшова АН СССР. – 1973. – 63, С. 148-171.
5. Денисова А. И., Нахшина Е. П., Новиков Б. И., Рябов В. К. Донные отложения водохранилищ и их влияние на качество воды. Киев: Наук. думка, 1987. – 164 с.
6. Мур Д. В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в придонных водах. – М.: Мир, 1988. – 287с.
7. Овсяный Е. И., Кемп Р. Б., Репетин Л. Н., Романов А. С. Гидролого-гидрохимический режим Севастопольской бухты в условиях антропогенного воздействия (по наблюдениям 1998-1999 гг.) // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа*: Сб. научн. тр. НАН Украины, МГИ, ОФ ИнБЮМ.– 2000. – С. 79 - 103.
8. Овсяный Е. И., Романов А. С., Миньковская Р. Я, и др. Основные источники загрязнения морской среды Севастопольского региона // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа*. Сб. научн. тр. НАН Украины, МГИ, ОФ ИнБЮМ. – 2001. – вып. 2. – С. 138 – 152.
9. Орлов Д. С., Гришина Л. А. Практикум по химии гумуса. – М.: Изд-во МГУ, 1981. – 272 с.
10. Шишкина О. В.. Определение окислительно-восстановительного потенциала и рН морских осадков / *Методы исследования органического вещества в океане*. – М.: Наука, 1980. – 343 с.
11. Шостак Т. А., Люстерник В. А. Методика экспресс-аналитических исследований химического состава и физико-механических свойств морских осадков в специализированных геологических экспедициях. Препринт. – Киев: ИГН АН УССР, 1988. – 54 с.
12. Jansons M. Contamination of sediments with trace metals in harbours of Latvia // *Proc. Latvian Acad. Sci.*, Riga, 1998, 52. P. 72 – 76.
13. Tomlinson D. L., Wilson J. G., Harris C. R., Jeffrey D.W. Problems in the assessment of heavy metal levels in estuaries and formation a pollution index // *Helgolander Meeresunters.* – 1980. – 33. P. 566 - 575.