

УДК 504.423:504.4.054

DOI: 10.23885/2500-0640-2017-13-1-44-58

НОРМИРОВАНИЕ ПОТОКОВ ПОСТУПЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В АЗОВСКОЕ МОРЕ ПО ОЦЕНКАМ ИНТЕНСИВНОСТИ СЕДИМЕНТАЦИОННОГО САМООЧИЩЕНИЯ ВОД

© 2017 г. Академик Г.Г. Матишов^{1,2}, М.В. Буфетова³, академик В.Н. Егоров⁴

Аннотация. Соединения тяжелых металлов обладают высокой токсичностью и способностью консервироваться в различных компонентах морских экосистем. Тяжелые металлы активно мигрируют между отдельными звеньями системы вода – взвешенные наносы – донные отложения и накапливаются в наиболее инертном звене – в донных отложениях. Изменение условий накопления тяжелых металлов в донных отложениях (рН, окислительно-восстановительный потенциал, лиганды, взмучивание) может вызвать миграцию металлов из толщи отложений в воду и вторичное загрязнение. В работе проанализированы данные по содержанию Pb, Zn, Cu, Cd и Hg в воде и в поверхностном слое донных отложений Азовского моря за 1986–2015 гг. Предложена оценка перехода тяжелых металлов из воды в донные отложения Таганрогского залива, центральной части Азовского моря и Керченского пролива. Изучены закономерности концентрирования рассмотренных тяжелых металлов донными отложениями в зависимости от их концентрации в воде. Интенсивность потоков седиментационного самоочищения вод уменьшалась с увеличением концентрации тяжелых металлов в воде, что было обусловлено сорбционными свойствами донных отложений. Процессы сорбционного взаимодействия донных осадков с растворенными в воде тяжелыми металлами описаны уравнением Фрейндлиха, определены его параметры. Сделаны оценки предельно допустимых потоков поступления Pb, Cd, Cu, Zn и Hg в собственно море, в Таганрогский залив и Керченский пролив при условии соблюдения санитарно-гигиенических требований к загрязнению вод. Определены масштабы времени протекания процессов седиментационного самоочищения вод для указанных районов Азовского моря.

Ключевые слова: Азовское море, тяжелые металлы, загрязнение, потоки, нормирование.

THE REGULATION OF FLOWS OF HEAVY METALS INTO THE SEA OF AZOV ACCORDING TO THE INTENSITY OF SEDIMENTATION OF WATER SELF-PURIFICATION

Academician RAS G.G. Matishov^{1,2}, M.V. Bufetova³, Academician RAS V.N. Egorov⁴

Abstract. Compounds of heavy metals have high toxicity and ability to be preserved in various components of marine ecosystems. Heavy metals migrate actively between the individual parts of the system water – suspended sediments – bottom sediments and accumulate in the most inert level – in the bottom sediments. A change of conditions of heavy metals' accumulation in the sediments (pH, redox potential, ligands, resuspension) may cause migration of metals from the thickness of sediments into the water and the

¹ Южный научный центр Российской академии наук (Southern Scientific Centre, Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41, e-mail: matishov_ssc-ras@ssc-ras.ru

² Мурманский морской биологический институт Кольского научного центра Российской академии наук (Murmansk Marine Biological Institute, Kola Scientific Centre, Russian Academy of Sciences, Murmansk, Russian Federation), Российская Федерация, 183010, г. Мурманск, ул. Владимирская, 17

³ Российский государственный геологоразведочный университет им. Серго Орджоникидзе (Russian State Geological Prospecting University named after Sergo Ordzhonikidze, Moscow, Russian Federation), Российская Федерация, 117997, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, 23, e-mail: mbufetova@mail.ru

⁴ Институт морских биологических исследований им. А.О. Ковалевского Российской академии наук (Marine Biological Research Institute named after A.O. Kovalevsky, Russian Academy of Sciences, Sevastopol, Russian Federation), Российская Федерация, 299011, г. Севастополь, пр. Нахимова, 2, e-mail: egorov.ibss@yandex.ru

secondary pollution. The paper analyzes data on the content of Pb, Zn, Cu, Cd, and Hg in water and in the surface layer of bottom sediments of the Sea of Azov for 1986–2015. The evaluation of transition of heavy metals from water to bottom sediments of the Taganrog Bay, the Central Sea of Azov, and the Kerch Strait has been proposed. The regularities of concentration of the considered heavy metals in bottom sediments depending on their concentration in water have been studied. It is indicated that the intensity of flows and sedimentation of water self-purification decreased with the increase of concentration of heavy metals in water, due to sorption properties of bottom sediments. The sorption processes of interaction of bottom sediments with dissolved heavy metals are described by the Freundlich equation, its parameters are defined. The estimates of the maximum allowable inflows of Pb, Cd, Cu, Zn, and Hg into the sea proper, the Taganrog Bay, and the Kerch Strait have been made, subject to following the sanitary-and-hygienic requirements for water pollution. The time scales of sedimentation processes of self-purification of water for the specified areas of the Sea of Azov have been determined.

Keywords: Sea of Azov, heavy metals, pollution, flows, regulation.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, глобальный биогеохимический цикл круговорота химических элементов и их соединений в биосфере начинается с поступления в окружающую среду из природных геологических депо в результате средообразующих процессов и добычи полезных ископаемых. Антропогенная деятельность приводит к трансформации физико-химических форм химических элементов, к синтезу не существующих в природе соединений и к техническому и бытовому использованию. Завершается биогеохимический цикл депонированием в формируемых на суше геологических структурах и поступлением в моря и океаны с аэрозольным загрязнением, со склоновыми потоками и со стоком рек. Химические элементы и их соединения в морской среде минерализуются за счет лизиса, распространяются по акваториям в результате гидрофизических процессов, сорбируются и поглощаются живым и косным веществом и многократно переносятся по трофическим цепям. В конечном итоге глобальный биогеохимический цикл завершается их седиментационным депонированием в геологические депо в составе донных осадков.

В последние десятилетия интенсификация технологической и производственной деятельности на территориях водосбора внутренних морей привела к повышению потоков поступления химических элементов и их соединений в морскую среду. В ряде случаев антропогенное воздействие превысило способность естественной ассимиляции этих веществ в геологических депо, это привело к повышению их содержания свыше предельно допустимой концентрации (ПДК), что оказывает негативное воздействие на критические группы населения и морские ресурсы.

Ухудшение экологического состояния морской среды поставило на первый план природоохранной деятельности разработку научно обоснованных методов нормирования антропогенного воздействия. С одной стороны, эта деятельность свелась к созданию санитарно-гигиенических нормативов, которые характеризуют лишь степень загрязнения вод по отношению к предельно допустимым уровням (ПДК). С другой стороны, стало разрабатываться биогеохимическое нормирование потоков предельно допустимого загрязнения вод [1; 2], базирующееся на теоретических и эмпирических оценках способности морской среды к самоочищению.

Особенностью поведения тяжелых металлов в водных экосистемах является то, что они не подвержены радиоактивному распаду, как радионуклиды, не разлагаются и не деградируют, как токсичные органические вещества. Металлы не исчезают из водных экосистем, а постоянно перераспределяются по отдельным компонентам, накапливаются в гидробионтах различных трофических уровней. Таким образом, донные отложения являются накопителем металлов-микроэлементов.

В то же время необходимо учитывать риск вторичного загрязнения, то есть обратный выход тяжелых металлов в воду. Этот процесс зависит от многих факторов: свойств самих веществ, гидродинамического режима, соотношения концентраций загрязняющих веществ в воде и грунтах, величины рН, окислительно-восстановительного потенциала, скорости осадконакопления, мощности осадочного слоя и т.д. Ни одна из групп факторов не может определить направленность процессов десорбции однозначно, необходимо учитывать совокупное действие данных условий. Так, например, для перехода тяжелых металлов из донных отложений в воду недостаточно только взмучивания грунта. Не-

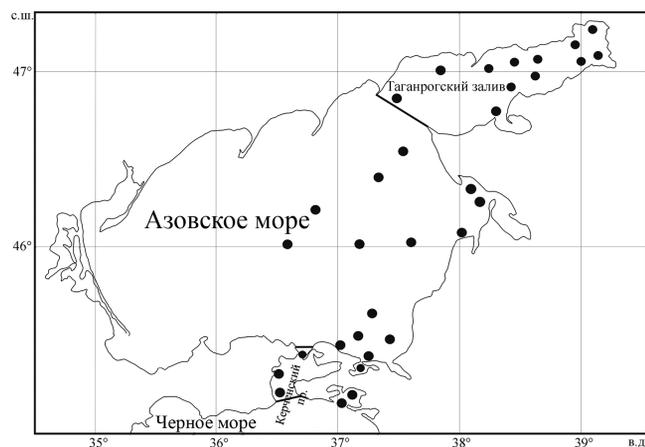


Рис. 1. Карта районов исследования и точки отбора проб воды и донных отложений в 2010–2015 гг.

Fig. 1. Research areas and sites of water and bottom deposits sampling in 2010–2015

обходимы изменения рН в сторону повышения кислотности, уменьшение количества растворенного кислорода и т.д.

Как показывают исследования [1–5], донные отложения могут характеризоваться как твердая среда с высокими потенциальными возможностями по удержанию тяжелых металлов.

Азовское море – водный бассейн юга России со значимыми для экономики страны минеральными и биологическими ресурсами, транспортной коммуникацией. Азовское море обладает статусом рыбохозяйственного водоема высшей категории и имеет высокий рекреационный потенциал, а значит, представляет большой интерес как объект исследования и мониторинга окружающей среды.

К числу приоритетных загрязняющих веществ морских экосистем относятся тяжелые металлы, отличающиеся максимальной аккумуляционной способностью и высокой токсичностью.

Настоящая работа посвящена оценке предельно допустимых потоков поступления Pb, Cd, Cu, Zn и Hg в собственно море, в Таганрогский залив и Керченский пролив и определению масштабов времени протекания процессов седиментационного самоочищения вод.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

В работе были использованы данные, предоставленные Федеральным государственным учреждением «Информационно-аналитический центр по водопользованию и мониторингу Азовского моря» (ФГУ «Азовморинформцентр», г. Таганрог, Ростовская обл.), по концентрации Pb, Zn, Cu, Cd и Hg в воде и донных отложениях в 2010–2015 гг. Пробы воды для анализа отбирали с помощью пробоотборной системы ПЭ-1220 согласно ГОСТ Р 51592-2000 [6] в поверхностном слое в 32 точках (рис. 1) ежегодно с 2010 по 2015 г. весной, летом и осенью. Химический анализ проб воды на содержание свинца производили в соответствии с методикой ПНД Ф 14.1:2:4.140-98 [7], нижний предел чувствительности – 0,0002 мг/л; кадмия – ПНД Ф 14.1:2:4.140-98, нижний предел чувствительности – 0,00001 мг/л; меди – ПНД Ф 14.1:2:4.140-98, нижний предел чувствительности – 0,0001 мг/л; цинка – М-МВИ-539-03 [8], нижний предел чувствительности – 0,001 мг/л. Все указанные тяжелые металлы были измерены прибором ААС КВАНТ-Z-ЭТА.

Пробы донных отложений для анализа Pb, Zn, Cu, Cd и Hg отбирали с помощью пробоотборника-дночерпателя ДЧ-0.034 согласно ГОСТ 17.1.5.01-80 [9] в поверхностном слое (0–2 см) (рис. 1) ежегодно с 2010 по 2015 г. в летний период. Химический анализ проб донных осадков на содержание свинца

Таблица 1. Параметры исследованных районов [13; 14]

Table 1. Settings of the studied areas (boxes) [13; 14]

Район Area	Площадь, км ² Total area, km ²	Объем, км ³ Volume, km ³	Средняя глубина, м Average depth, m	Средняя скорость осадконакопления, г/м ² /год Average rate of sedimentation, g/m ² /year
Таганрогский залив Taganrog Bay	5600	25	4.9	700
Собственно море The sea proper	33400	231	7	300
Керченский пролив Kerch Strait	675	12	18	500

ца, кадмия, меди и цинка производили в соответствии с методикой М-МВИ-80-2008 [10], нижний предел чувствительности свинца, меди и цинка составил 0,0005 мг/г, кадмия – 0,00005 мг/г. Все указанные тяжелые металлы были измерены прибором ААС КВАНТ-Z-ЭТА. Определение ртути в донных отложениях проводили по методике ПНД Ф 16.1:2.23-2000 [11], с использованием анализатора ртути РА-915+, нижний предел чувствительности – 5×10^{-6} мг/г.

Также для определения межгодовых трендов были использованы литературные данные по содержанию тяжелых металлов в воде и донных отложениях Азовского моря в 1986–2009 гг. [4; 5; 12].

Во время работы в Азовском море были исследованы три района: Таганрогский залив, открытая акватория Азовского моря (собственно море) и Керченский пролив с предпроливьем (рис. 1), – что связано с их морфометрическими и гидрологическими особенностями. Параметры этих районов представлены в таблице 1 [13; 14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сорбция тяжелых металлов донными отложениями зависит от особенностей их состава. В Азовском море донные осадки распределяются следующим образом (рис. 2, [15]).

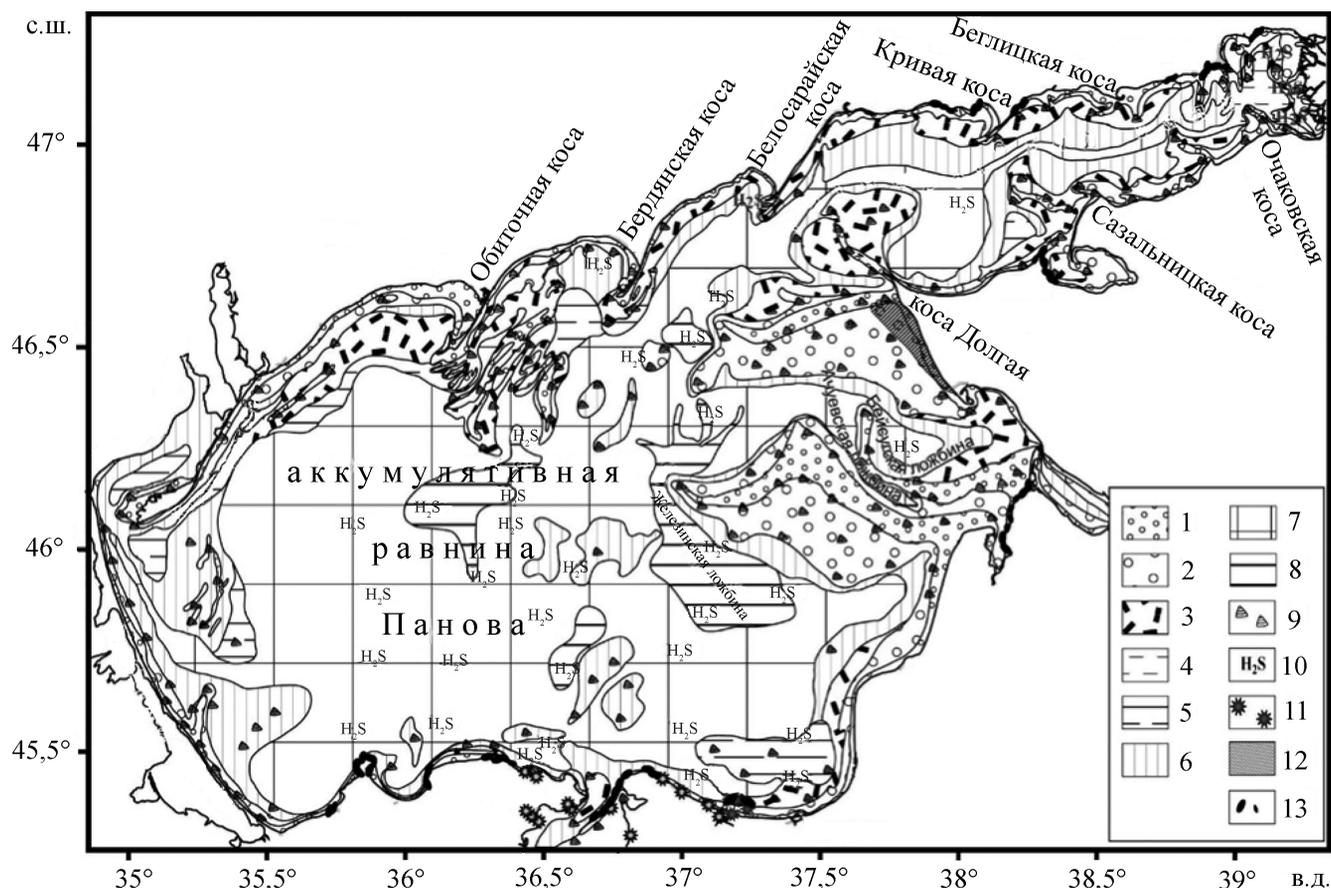


Рис. 2. Карта донных осадков Азовского моря [15]: 1 – песок средне-мелкозернистый с ракушей (фракция 1–0,1 мм – более 70 %); 2 – песок алевроитово-илистый (фракция 1–0,1 мм – 50–70 %); 3 – смешанный тип осадка (алевроитово-илисто-песчаный); 4 – алевроит (фракция 0,1–0,01 мм – более 70 %); 5 – илистый алевроит (фракция 0,1–0,01 мм – 50–70 %); 6 – илы с примесью песчано-алевроитовой фракции (фракция <0,01 мм – более 50–70 %); 7 – глинистый ил (фракция менее <0,01 мм – более 70 %); 8 – глинистый ил (фракция <0,01 мм – более 85 %); 9 – ракушка и ракушечный детрит; 10 – сероводородное заражение; 11 – грязевые вулканы; 12 – бенч; 13 – галька, гравий

Fig. 2. The map of bottom sediments of the Sea of Azov [15]: 1– sand, medium-to fine-grained with coquina (fraction of 1–0.1 mm >70 %); 2 – aleurite-silty sand (fraction of 1–0.1 mm 50–70 %); 3 – mixed type of sediment (aleurite-silty-sandy); 4 – aleurite (fraction of 0.1–0.01 mm >70 %); 5 – silty aleurite (fraction of 0.1–0.01 mm 50–70 %); 6 – silts with an admixture of sandy-aleurite fraction (fraction less than 0.01 mm >50–70 %); 7 – clayey silt (fraction less than 0.01 mm >70 %); 8 – clayey silt (fraction less than 0.01 mm >85 %); 9 – coquina and shelly detritus; 10 – hydrogen sulfide contamination; 11 – mud volcanoes; 12 – bench; 13 – pebbles, gravel

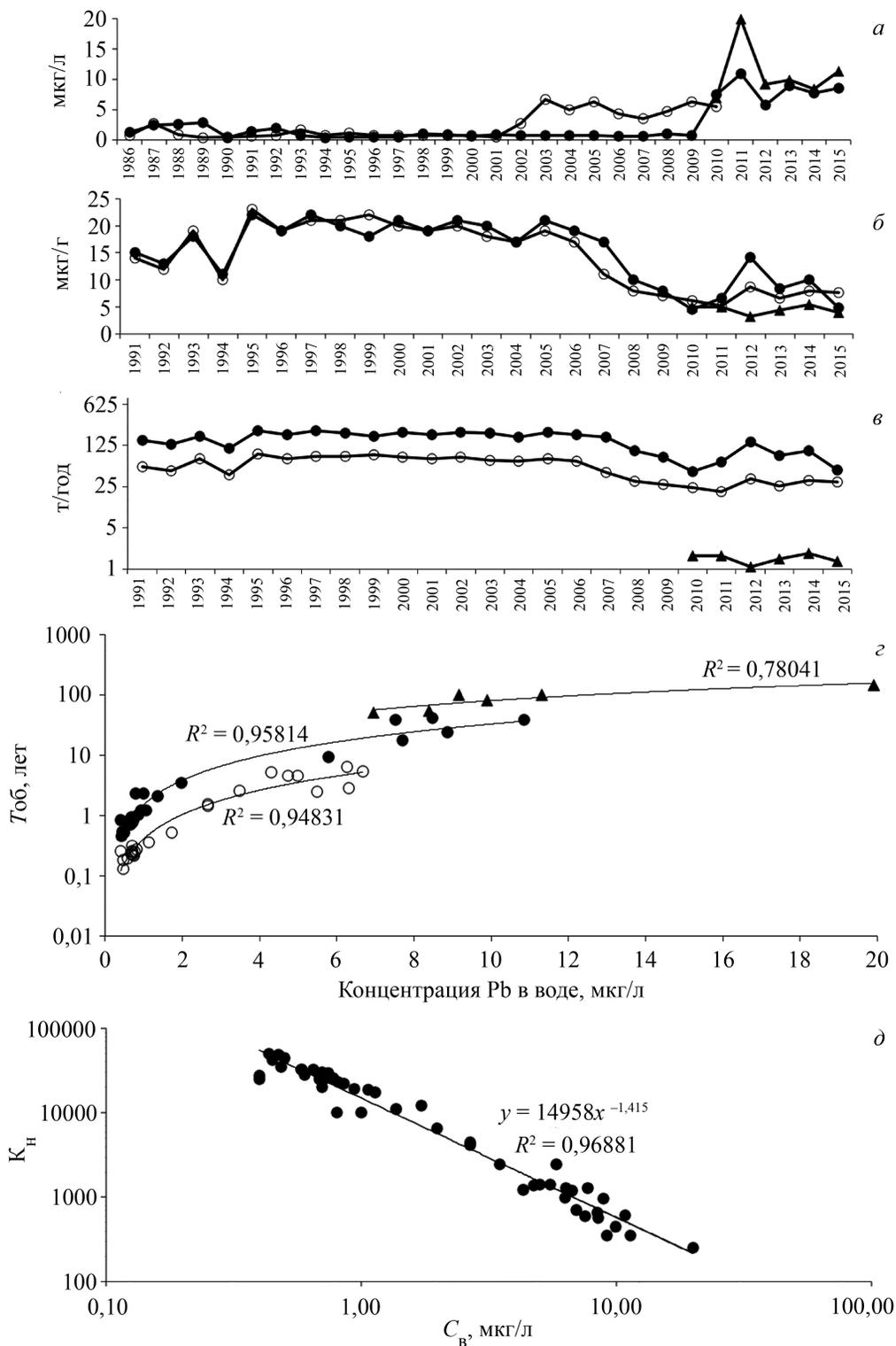


Рис. 3. Геохимические характеристики распределения свинца в собственно море (●), Таганрогском заливе (○) и Керченском проливе (▲): а – концентрация свинца в воде (мкг/л); б – концентрация свинца в поверхностном слое донных отложений (мкг/г сухой массы); в – поток депонирования свинца в толще донных осадков (т/год); г – период седиментационного оборота (Тоб) свинца в воде (лет); д – зависимость изменения коэффициента накопления (Кн) свинца донными отложениями от его концентрации в воде (Св)

Fig. 3. Geochemical characteristics of Pb distribution in the sea proper (●), Taganrog Bay (○), and the Kerch Strait (▲): а – the concentration of Pb in water (µg/l); б – the concentration of Pb in the surface layer of bottom sediments (µg/g dry weight); в – the flow of depositing Pb in the sediments' thickness (tons/year); г – the period of sedimentation turnover of Pb in water (years); д – dependence of change of coefficient of Pb accumulation in bottom sediments on its concentration in water

Наибольшую площадь в Азовском море занимают глинисто-илистые осадки (фракция 0,01 мм составляет более 70 %). Они распространены в основном на аккумулятивной равнине Панова. Кроме центральной и южной частей шельфа серые и темно-серые илы локально покрывают впадины лиманов и заливов, вытянутые ложбины между банками. Характерный узкий ареал илов занимает дно осевой ложбины Таганрогского залива на глубине 5–10 м. Все илистые осадки высокоорганичные.

Характерное явление седиментогенеза Азовского моря – смешанный тип донных отложений. Их отличительная черта – смесь в близких пропорциях (от 25 до 40 %) фракции ила, алеврита и песка, включая детрит. Ареалы смешанных осадков тяготеют к прибрежному шельфу, к подножию всех значимых банок открытого моря, а также к центру понижения дна в крупных заливах. Зона песков (фракция 1,0–0,1 мм – более 50 %) простирается на Азовском шельфе узким шлейфом в прибрежье на глубине до 2–6 м, а также на подводных береговых склонах кос. Песчано-ракушечные отложения слагают подводные банки на глубине 1–9 м, узкие пологие песчаные валы и гряды. Во многих местах банок отложения представляют собой ракушечник с песчано-алевритовым заполнителем [15].

В настоящее время предельно допустимое загрязнение морских вод регулируется по санитарно-гигиеническим критериям [16]. ПДК тяжелых металлов в донных отложениях в России на федеральном уровне не утверждены. В зарубежной практике примером нормирования качества осадков служат «голландские листы» [17]. В России их используют, например, в ежегодниках «Качество морских вод по геохимическим показателям» [18]. Допустимые уровни концентрации для рассмотренных нами тяжелых металлов в морской воде по санитарно-гигиеническим нормам и в донных

осадках по «голландским листам» представлены в таблице 2.

Анализ сводных материалов по содержанию тяжелых металлов в воде и в донных отложениях показал следующее. На рисунке 3а представлены результаты многолетних наблюдений за изменением осредненных концентраций свинца в воде собственно моря, Таганрогского залива (1986–2015 гг.) и в Керченском проливе (2010–2015 гг.). С 1991 по 2006–2007 гг. содержание свинца в водах исследованных районов Азовского моря было на порядок меньше, чем ПДК для морских вод (далее – ПДК_в). Начиная с 2007 г. была отмечена тенденция увеличения загрязнения вод открытой части Азовского моря свинцом, а концентрация свинца в воде Таганрогского залива в 2012–2013 гг. была близкой к ПДК_в. В этот же период загрязнение воды свинцом в Керченском проливе превышало ПДК_в или было близким к нему. Представленные на рисунке 3б результаты определений в 1991–2015 гг. концентрации свинца в поверхностном слое донных отложений показывают, что их загрязнение свинцом за все годы не превышало допустимой концентрации (далее – ПДК_{до}). При этом низким значениям концентрации свинца в воде соответствовали более высокие уровни его содержания в поверхностном слое донных осадков. В 1991–2010 гг. (рис. 3б) отмечалось практически синхронное изменение концентрации свинца в осадках Таганрогского залива и открытой части Азовского моря, а в 2011–2015 гг. его содержание было более высоким в донных отложениях открытой части Азовского моря.

Для оценки потоков (П) ежегодного депонирования тяжелых металлов в донные осадки использовали выражение:

$$П = C_{до} \times S \times v_{sed} \quad (1)$$

где $C_{до}$ – концентрация металла в поверхностном слое донных отложений (мкг/г); S – площадь рас-

Таблица 2. Допустимые концентрации тяжелых металлов в воде и в донных осадках
Table 2. Permissible concentrations of heavy metals in water and bottom sediments

Характеристика Characteristics	Металл Metal				
	Pb	Zn	Cu	Cd	Hg
Класс опасности Hazard class	2	3	3	2	1
Предельно допустимая концентрация в морской воде (ПДК _в), мкг/л Maximum permissible concentration in sea water, µg/l	10,0	50,0	5,0	10,0	0,1
Предельно допустимая концентрация в донных осадках по «голландским листам» (ПДК _{до}), мкг/г сухой массы Maximum permissible concentration in bottom sediments by “Dutch sheets”, µg/g dry weight	85,0	140,0	35,0	0,8	0,3

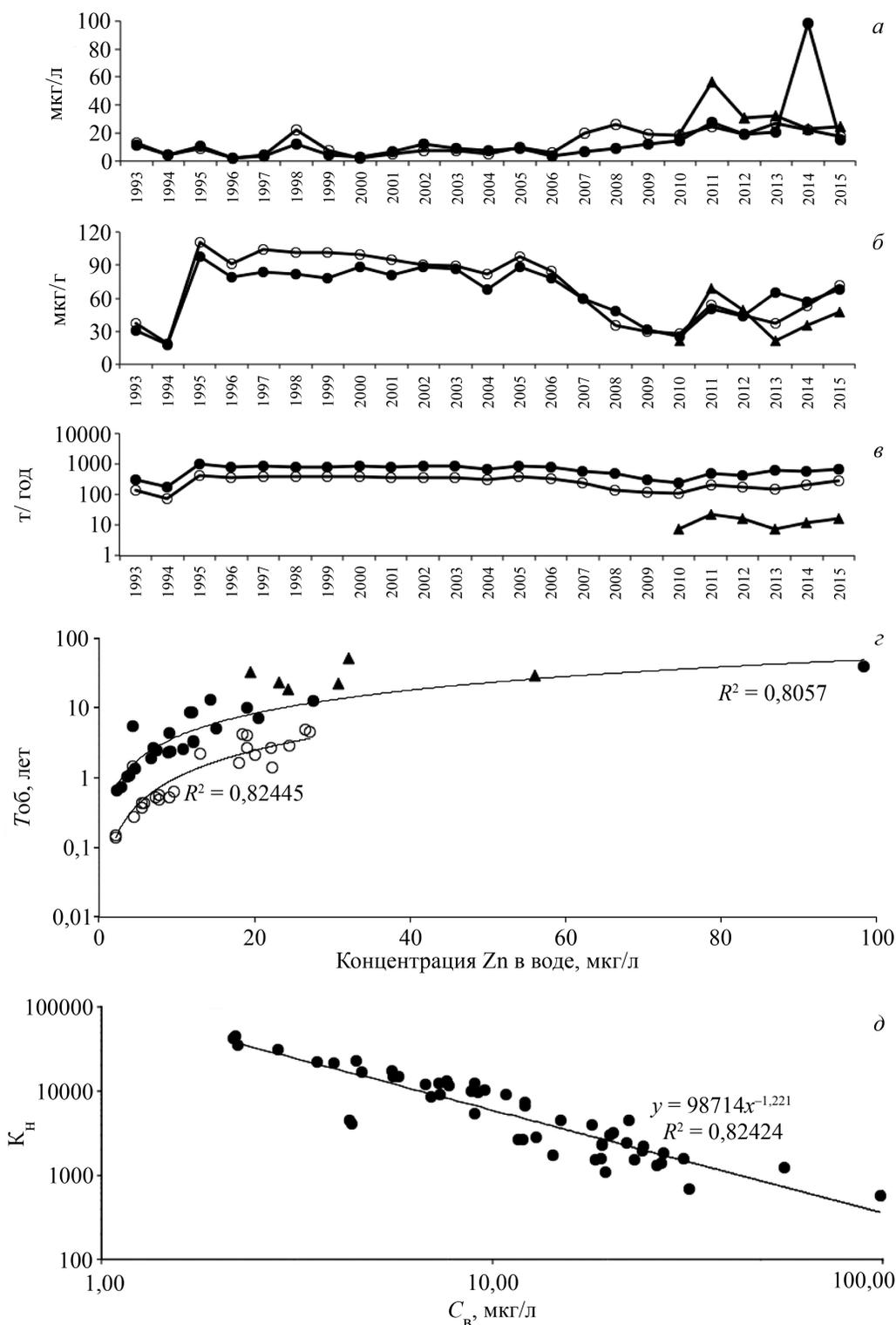


Рис. 4. Геохимические характеристики распределения цинка в собственно море (●), Таганрогском заливе (○) и Керченском проливе (▲): а – концентрация цинка в воде (мкг/л); б – концентрация цинка в поверхностном слое донных отложений (мкг/г сухой массы); в – поток депонирования цинка в толще донных осадков (т/год); г – период седиментационного оборота (Т_{об}) цинка в воде (лет); д – зависимость изменения коэффициента накопления (K_н) цинка донными отложениями от его концентрации в воде

Fig. 4. Geochemical characteristics of Zn distribution in the sea proper (●), Taganrog Bay (○), and the Kerch Strait (▲): а – Zn concentration in water (µg/l); б – the concentration of Zn in the surface layer of bottom sediments (µg/g dry weight); в – the flow of depositing Zn in the sediments' thickness (tons/year); г – the period of sedimentation turnover of Zn in water (years); д – dependence of change of coefficient of Zn accumulation in bottom sediments on its concentration in water

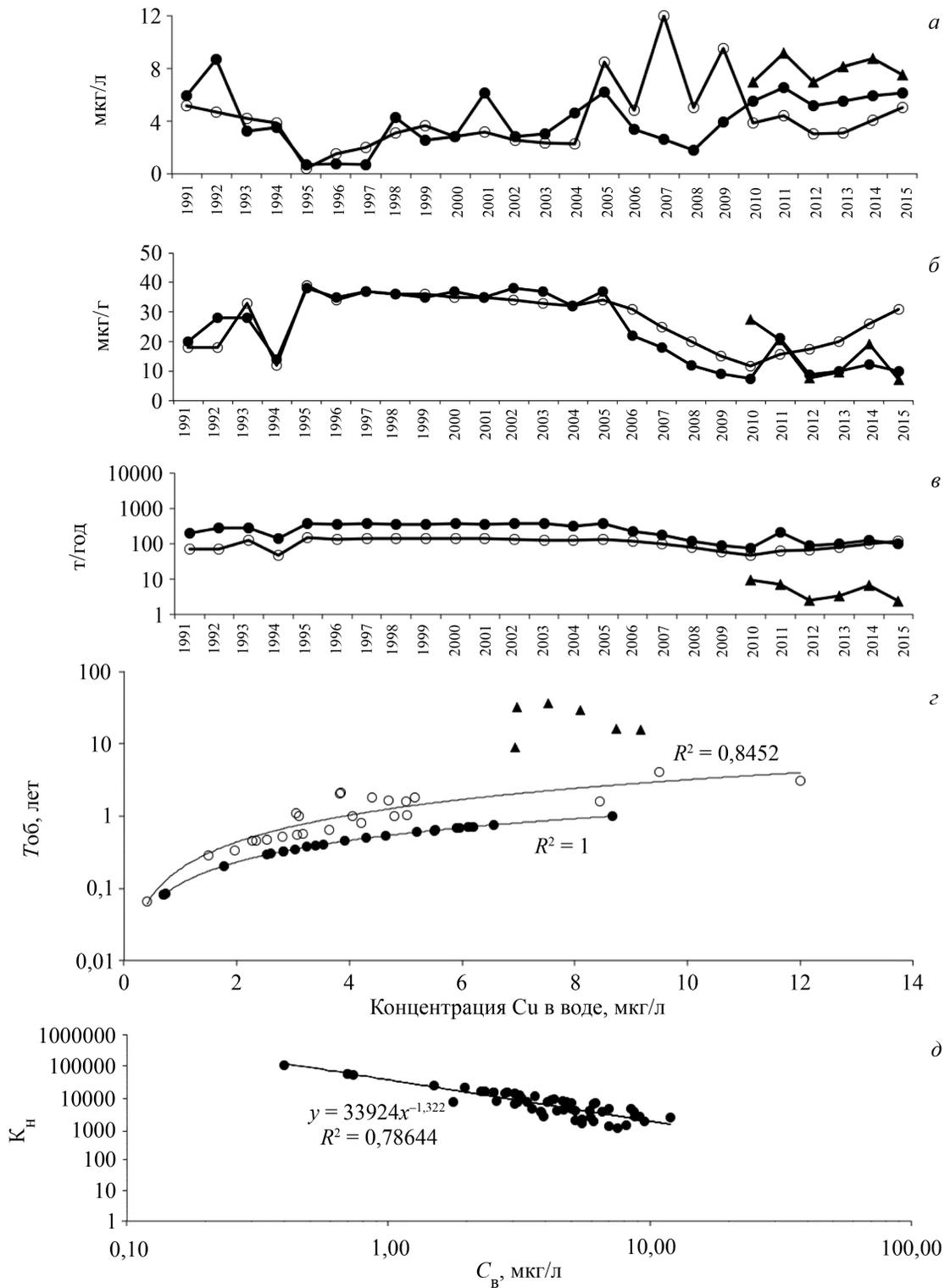


Рис. 5. Геохимические характеристики распределения меди в собственно море (●), Таганрогском заливе (○) и Керченском проливе (▲): а – концентрация меди в воде (мкг/л); б – концентрация меди в поверхностном слое донных отложений (мкг/г сухой массы); в – поток депонирования меди в толще донных осадков (т/год); г – период седиментационного оборота (Тоб) меди в воде (лет); д – зависимость изменения коэффициента накопления (Кн) меди донными отложениями от ее концентрации в воде

Fig. 5. Geochemical characteristics of Cu distribution in the sea proper (●), Taganrog Bay (○), and the Kerch Strait (▲): а – Cu concentration in water (µg/L); б – Cu concentration in the surface layer of bottom sediments (µg/g dry weight); в – the flow of depositing Cu in the sediments' thickness (tons/year); г – the period of sedimentation turnover of Cu in water (years); д – dependence of change of coefficient of Cu accumulation in bottom sediments on its concentration in water

смаатриваемой акватории (км^2); v_{sed} – удельная скорость осадконакопления ($\text{г}/\text{м}^2/\text{год}$).

Результаты расчетов по формуле (1) потоков поступления свинца в донные осадки Таганрогского залива, собственно моря и Керченского пролива представлены на рисунке 3в. Элиминация свинца из вод открытой части Азовского моря находилась в пределах 45,3–220,4 т/год, его депонирование в донных осадках Таганрогского залива составляло 20–90 т/год, а в донные отложения Керченского пролива поступало менее 2 т/год. Из литературных данных [19] известно, что в штормовых условиях наблюдается некоторая ремобилизация загрязняющих веществ в водную толщу за счет взмучивания донных осадков. Тем не менее исследования их содержания в колонках донных отложений показали, что основная часть загрязняющих веществ прочно депонируется в грунтах [20]. Поэтому оценки потоков депонирования загрязняющих веществ в донных отложениях могут с достаточной степенью адекватности характеризовать седиментационное самоочищение вод.

Очевидно, что изменение концентрации загрязняющих в воде рассматриваемой акватории определяется соотношением потоков поступления и элиминации загрязняющих веществ. Динамика этого процесса может быть описана уравнением

$$dC_{\text{в}} / dt = \Pi_{\text{к}} - \Pi, \quad (2)$$

где $C_{\text{в}}$ – концентрация ($\text{мкг}/\text{л}$) и $\Pi_{\text{к}}$ – поток поступления загрязнителя в рассматриваемую акваторию ($\text{т}/\text{год}$).

Из соотношения (2) видно, что при превышении потока поступления загрязнителя над потоком элиминации (при $\Pi_{\text{к}} > \Pi$) его концентрация в воде и экологическая опасность будут возрастать. В стационарном состоянии описанной уравнением (2) динамической системы $dC_{\text{в}} / dt = 0$ и $\Pi_{\text{к}} = \Pi$. Следовательно, величина Π характеризует максимально допустимый поток загрязнения акватории, который не приводит к ухудшению ее экологического состояния.

Период седиментационного оборота тяжелого металла в водной среде ($T_{\text{об}}$, лет), равный отношению его пула в воде к потоку депонирования в донные отложения, отражает масштабы времени протекания процессов седиментационного самоочищения вод:

$$T_{\text{об}} = C_{\text{в}} S h_{\text{cp}} / \Pi \quad \text{или} \quad T_{\text{об}} = C_{\text{в}} V / \Pi, \quad (3)$$

где S , V , h_{cp} и $C_{\text{в}}$ соответственно площадь (км^2), объем (км^3), средняя глубина (м) и концентрация тяжелого металла ($\text{мкг}/\text{л}$) в воде анализируемой акватории.

Результаты расчетов по формуле (3) показали, что период седиментационного самоочищения Таганрогского залива от свинца составляет от одного месяца до 6,5 лет, открытой части Азовского моря протекает в течение 0,5–40,7 лет, а Керченского пролива – свыше 50 лет (рис. 3з). На рисунке 3з видно, что с увеличением концентрации свинца в морской воде периоды его оборота возрастали. Это свидетельствует о том, что фактором, снижающим самоочищающую способность, является сорбционное насыщение свинцом донных осадков. Исследование тренда изменения коэффициента накопления свинца ($K_{\text{н}}$) донными отложениями ($K_{\text{н}} = C_{\text{до}} / C_{\text{в}}$) в зависимости от его концентрации в воде показало, что эта зависимость с высокой степенью статистической достоверности (коэффициентом детерминации $R^2 = 0,96$) ложится на прямую линию на графике с логарифмическими масштабами по осям ординат (рис. 3д). Представленные на рисунке 3д материалы свидетельствуют о том, что повышенная интенсивность седиментационного самоочищения вод при низких концентрациях свинца в воде обеспечивалась высокой (при $K_{\text{н}} > n \times 10^4$ единиц) концентрирующей способностью донных отложений. С увеличением степени загрязнения вод свинцом до 10 $\text{мкг}/\text{л}$ величина $K_{\text{н}}$ снижалась более чем на два порядка величин и, соответственно, уменьшался вклад седиментационных процессов в самоочищение вод.

Геохимические характеристики распределения цинка в Азовском море представлены на рисунке 4. На нем видны тренды возрастания концентрации цинка в воде с пиком в 2010–2015 гг. (рис. 4а) и зависимости соответствующего убывания его содержания в донных осадках в этот период времени (рис. 4б). Концентрация цинка в воде превысила ПДК_в только в 2014 г., а в донных осадках она не достигала предельно допустимых уровней в течение всего периода наблюдений.

Результаты оценки по формуле (1) потоков депонирования цинка в донных осадках (рис. 4в) свидетельствуют о том, что поток седиментационного самоочищения вод от этого тяжелого металла в собственно море составлял 180,4–982 т/год, в Таганрогском заливе 74–435 т/год, а в Керченском проливе 7–23,2 т/год. На рисунке 4г видно, что в открытой части моря период оборота цинка составлял 0,7–39,8 лет, в Таганрогском заливе 0,1–4,8 года, а в Керченском проливе достигал 52,6 лет. Представленные на рисунке 4д графические материалы свидетельствуют о том, что зависимость изменения коэффициентов накопления цинка донными осадками при различных его концентрациях в воде с доста-

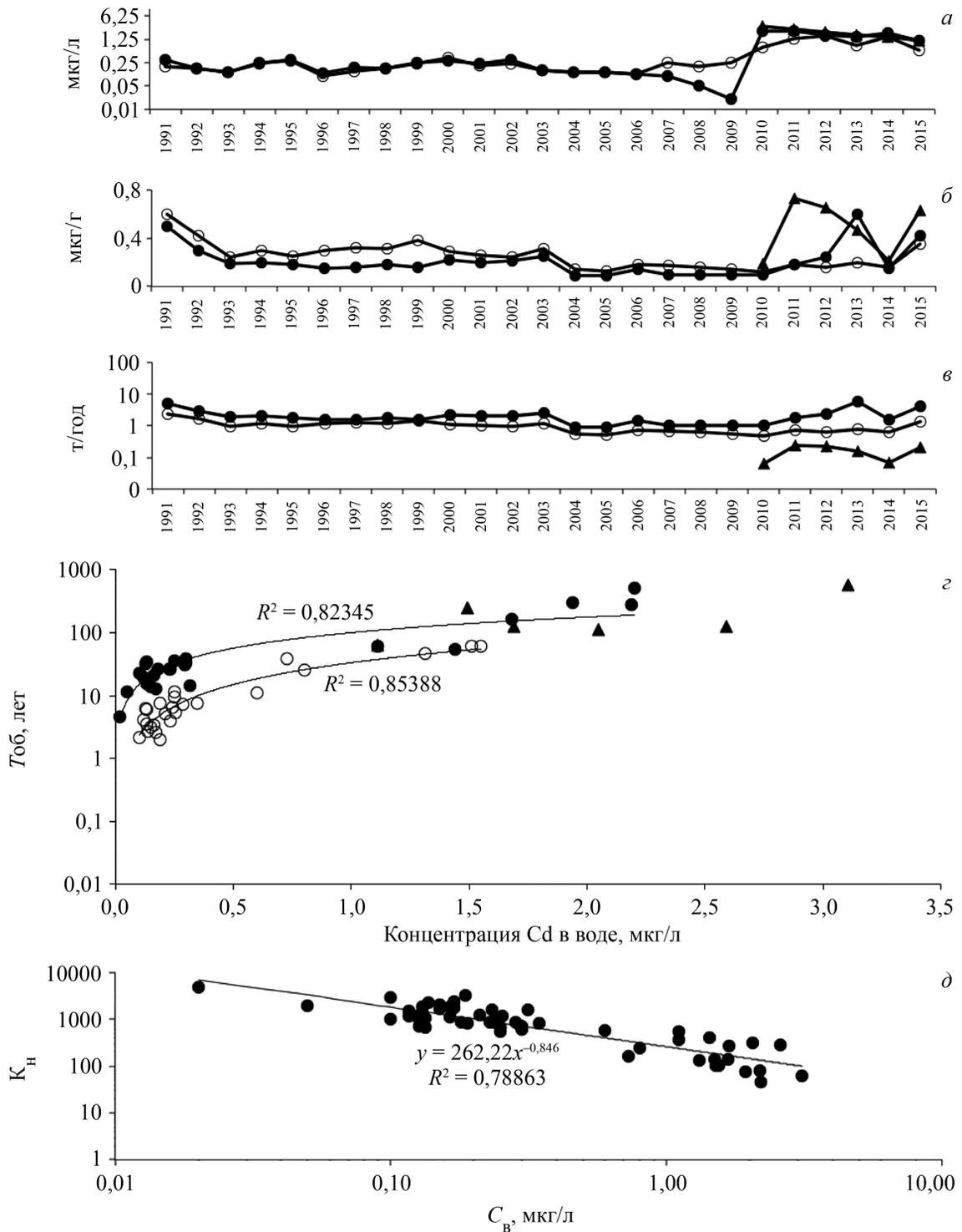


Рис. 6. Геохимические характеристики распределения кадмия в собственно море (●), Таганрогском заливе (○) и Керченском проливе (▲): а – концентрация кадмия в воде (мкг/л); б – концентрация кадмия в поверхностном слое донных отложений (мкг/г сухой массы); e – поток депонирования кадмия в толще донных осадков (т/год); z – период седиментационного оборота (Тоб) кадмия в воде (лет); д – зависимость изменения коэффициента накопления (Kn) кадмия донными отложениями от его концентрации в воде

Fig. 6. Geochemical characteristics of Cd distribution in the sea proper (●), Taganrog Bay (○), and the Kerch Strait (▲): а – cadmium concentration in water (μg/l); б – cadmium concentration in the surface layer of bottom sediments (μg/g dry weight); e – the flow of depositing Cd in the sediments' thickness (tons/year); z – the period of sedimentation turnover of Cd in water (years); д – dependence of change of coefficient of Cd accumulation in bottom sediments on its concentration in water

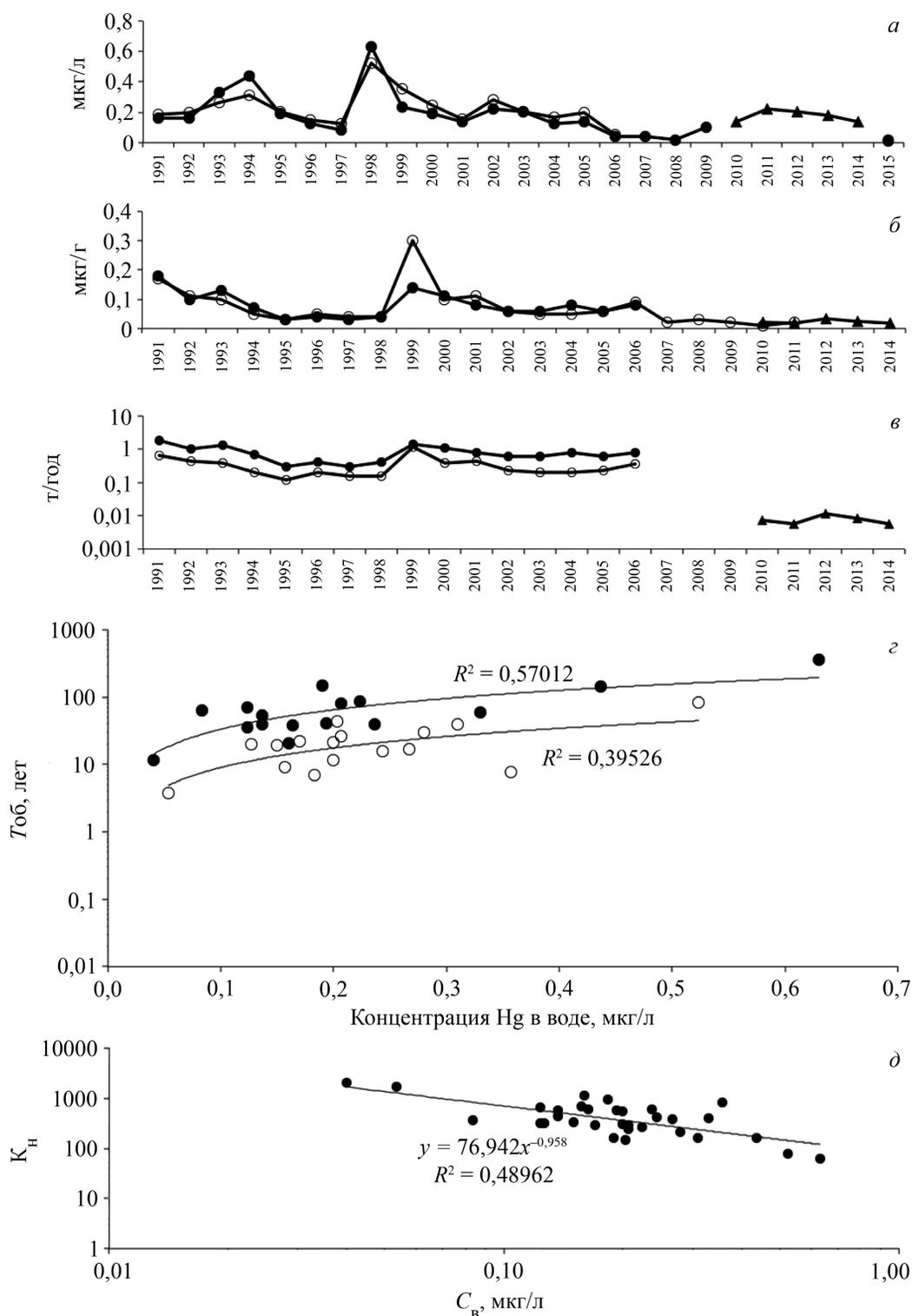


Рис. 7. Геохимические характеристики распределения ртути в собственно море (●), Таганрогском заливе (○) и Керченском проливе (▲): а – концентрация ртути в воде (мкг/л); б – концентрация ртути в поверхностном слое донных отложений (мкг/г сухой массы); в – поток депонирования ртути в толще донных осадков (т/год); г – период седиментационного оборота (T_{об}) ртути в воде (лет); д – зависимость изменения коэффициента накопления (К_н) ртути донными отложениями от ее концентрации в воде

Fig. 7. Geochemical characteristics of Hg distribution in the sea proper (●), Taganrog Bay (○), and the Kerch Strait (▲): а – the concentration of Hg in water (μg/l); б – the concentration of Hg in the surface layer of bottom sediments (μg/g dry weight); в – the flow of depositing Hg in the sediments' thickness (tons/year); г – the period of sedimentation turnover of Hg in water (years); д – dependence of change of coefficient of Hg accumulation in bottom sediments on its concentration in water

точной степенью адекватности ($R^2 = 0,82$) описывается уравнением прямой линии в логарифмическом масштабе по осям ординат.

Анализ геохимических характеристик распределения меди (рис. 5) показал, что в период с 1991 по 1995 г. ее концентрация в воде собственно моря и в Таганрогском заливе снижалась (рис. 5а), а затем в обеих частях и в Керченском проливе наблюдался тренд увеличения загрязнения вод медью.

Концентрация меди в воде Азовского моря в различные годы превышала ПДК_в. Распределение меди в поверхностных слоях донных отложений соответствовало обратной тенденции – чем выше были ее концентрации в воде, тем меньшим было ее содержание в донных отложениях (рис. 5б). Это свидетельствует о проявлении эффекта насыщения медью донных отложений по мере увеличения ее концентрации в воде. В то же время концентрация меди в период с 1995 по 2005 г. достигала критических пределов (выше ПДК_{до}) содержания этого металла в поверхностном слое донных отложений. Расчеты по формуле (1) показали, что поток депонирования меди в донные осадки в открытой части моря варьировал в пределах 75,3–380,8 т/год, в Таганрогском заливе составлял 46,1–153 т/год, а в Керченском проливе не превышал 10 т/год (рис. 5в). Седиментационный оборот меди в открытой части Азовского моря и в Таганрогском заливе протекал в течение 4 лет, а в Керченском проливе период обмена достигал 37,2 лет (рис. 5з). Зависимость коэффициентов накопления меди донными осадками от ее содержания в водной среде (рис. 5д), так же, как и для свинца (рис. 3д) и цинка (рис. 4д), описывается уравнением прямой линии в логарифмических масштабах по осям ординат, но с меньшей статистической достоверностью ($R^2 = 0,78$).

Рассмотрение материалов по распределению кадмия показало, что с 1993 по 2009 г. наблюдался тренд медленного снижения его концентрации в воде открытой части моря и в Таганрогском заливе с последующим пиком в 2010–2014 гг. (рис. 6а).

В 2010–2015 гг. концентрация кадмия во всех рассматриваемых частях моря не превышала ПДК_в. Содержание кадмия в поверхностном слое донных осадков (рис. 6б) до 2010 г. снижалось, после чего был отмечен пик его увеличения в собственно море и в Керченском проливе (в районе порта «Кавказ» в 2015 г. концентрация кадмия превышала предельно допустимую и составляла 0,9 мкг/г). Седиментационное самоочищение вод собственно моря лежало в пределах 0,9–6 т/год, Таганрогского залива от 0,5 до 2,4 т/год, а Керченского пролива было близким к 0,2 т/год (рис. 6в). Периоды оборота кадмия в акватории Азовского моря при различных его кон-

центрациях в воде в среднем составляли 86,6 лет (рис. 6з). Зависимость коэффициентов накопления кадмия от изменения его концентрации в воде описывается уравнением прямой линии с логарифмическим масштабом по осям ($K_n - C_n$) (рис. 6д) при статистической обеспеченности данных с коэффициентом детерминации $R^2 = 0,78$.

Данные по распределению ртути в Азовском море были более вариабельны, чем материалы по другим изучаемым тяжелым металлам. В период с 1991 по 2005 г. ее содержание в воде превышало ПДК_в. Пики максимального загрязнения ртутью вод собственно моря и Таганрогского залива были отмечены в 1994 и в 1998 гг. (рис. 7а).

Концентрация ртути в поверхностном слое донных отложений была максимальной в 1991 и в 1999 гг. (рис. 7б). В 1999 г. концентрация ртути в донных осадках Таганрогского залива превышала допустимую норму и составляла 0,3 мкг/г. Концентрация ртути в воде и донных осадках Керченского пролива за период наблюдений не превышала допустимых значений. Поток седиментационного самоочищения вод открытой части моря составлял 0,33–1,8 т/год, в Таганрогском заливе 0,12–1,18 т/год, а в Керченском проливе 0,006–0,012 т/год (рис. 7в). Исследование показало, что в собственно море (рис. 7з) с увеличением концентрации ртути в воде периоды самоочищения вод от этого тяжелого металла возрастали, что свидетельствовало о повышении степени насыщения донных отложений региона ртутью. В Таганрогском заливе (рис. 7д) была зарегистрирована тенденция снижения периода седиментационного оборота ртути в воде с 2009 по 2006 г. с 29,3 до 3,7 лет соответственно. По-видимому, это указывает на то, что донные осадки Таганрогского залива имели более высокую сорбционную емкость в отношении ртути. Зависимость коэффициентов накопления донными отложениями ртути описывается уравнением прямой линии на графике с логарифмическим масштабом по осям ординат (рис. 7д). Однако эти данные более вариабельны ($R^2 = 0,48$), что обусловлено различием сорбционной емкости донных отложений в различных частях Азовского моря.

В целом данные, представленные на рисунках 3–7, выявляют период достаточно стабильной санитарно-гигиенической обстановки в отношении изученных тяжелых металлов в собственно море и в Таганрогском заливе в последнее десятилетие прошлого века и в первое десятилетие XXI века, а также тенденции повышения их концентраций в период 2010–2015 гг. На этом фоне были отмечены значительные флюктуации содержания ртути и тенденции повышения концентрации меди в морской

Таблица 3. Оценки предельно допустимых потоков тяжелых металлов в Азовское море
Table 3. Evaluation of maximum permissible flows of heavy metals in the Sea of Azov

Металл Metal	Параметры уравнения Фрейндлиха Settings of the Freundlich equation		ПДК _в , мкг/л Maximum permissible concentration, µg/l	Расчетные значения K _н The calculated values of accumulation factor	Предельно допустимые потоки, т/год The maximum allowable flows, tons/year			
	А	В			Таганрогский залив Taganrog Bay	Собственно море The sea proper	Керченский пролив Kerch Strait	Сумма Total
Pb	14958,0	-1,41	10,0	595,4	23,3	59,6	2,0	84,9
Zn	98714,0	-1,22	50,0	834,9	163	418,2	14,0	595,2
Cu	33924,0	-1,32	5,0	4053	79,4	203,0	6,8	289,2
Cd	262,2	-0,84	10,0	37,9	1,48	38,0	0,12	39,6
Hg	77,0	-0,95	0,1	95,8	0,03	0,095	0,003	0,12

воде. Концентрации тяжелых металлов в воде моря превышали ПДК_в, указывая на неблагоприятную экологическую обстановку в регионе. Анализ скорости осадконакопления и содержания Pb, Zn, Cu, Cd и Hg в донных осадках показал, что седиментационные процессы протекают в сезонных и годовых масштабах времени и потоки депонирования тяжелых металлов в грунтах являются значимыми факторами седиментационного самоочищения вод. Поэтому оценки потоков депонирования тяжелых металлов в донные отложения могут использоваться для целей экологического нормирования. Практической задачей такого нормирования, очевидно, является установление закономерностей концентрации тяжелых металлов в донных отложениях в зависимости от их концентрации в воде, а также в зависимости от интенсивности потоков седиментационного самоочищения вод. При ее решении можно из условия стационарности системы «тяжелый металл в воде – тяжелый металл в донных отложениях» определять потоки депонирования загрязняющих веществ в донные осадки, при которых их концентрация в воде не превысит ПДК_в.

Выше было показано (рис. 3б–7б), что интенсивность потоков седиментационного самоочищения вод уменьшалась с увеличением концентрации тяжелых металлов в воде, что обусловлено сорбционными свойствами донных отложений. Установлено, что зависимости между коэффициентами накопления металлов в донных осадках (K_н) и их концентрацией в воде (C_в) во всех случаях адекватно описываются уравнением прямой на графиках с логарифмическим масштабом по осям ординат (K_н–C_в).

Процессы сорбционного взаимодействия донных осадков с растворенными в воде тяжелыми металлами описываются уравнением Фрейндлиха. В линейных масштабах уравнение Фрейндлиха имеет вид:

$$K_n = C_{до} / C_v = AC_v^{-B}, \quad (4)$$

где A – коэффициент, B – показатель степени (л/мкг).

Очевидно, что для целей экологического нормирования необходимо знать величину K_н при C_в = ПДК_в.

Для оценки предельно допустимых потоков (П_{пр}) поступления тяжелых металлов в акваторию при условии, что C_в не должно превышать ПДК_в, использовали выражение:

$$P_{пр} = K_n_{C_v=ПДК_v} \times C_{ПДК_v} \times S \times v_{sed} \quad (5)$$

Результаты вычисления предельно допустимых потоков тяжелых металлов в разные части Азовского моря при условии соблюдения санитарно-гигиенических требований к загрязнению вод приведены в таблице 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволили оценить интенсивность седиментационного самоочищения различных акваторий Азовского моря в зависимости от концентрации тяжелых металлов в водной среде и разработать критерии нормирования предельно допустимых потоков загрязнения вод с учетом санитарно-гигиенических норм.

Редактирование перевода на английский язык выполнено Р.Г. Михалюком.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поликарпов Г.Г., Егоров В.Н. 1986. *Морская динамическая радиохимическая экология*. М., Энергоатомиздат: 176 с.
2. Егоров В.Н. 2001. Нормирование потоков антропогенного загрязнения черноморских регионов по биогеохимическим критериям. *Экология моря*. 57: 75–84.
3. Израэль Ю.А., Цыбань А.В. 2009. *Антропогенная экология океана*. М., Флинта Наука: 532 с.
4. Матишов Г.Г., Польшин В.В., Ильин Г.В., Новенко Е.Ю., Карагеоргис А. 2006. Закономерности литохимии и палинологии современных донных отложений Азовского моря. *Вестник Южного научного центра*. 2(4): 38–51.
5. Кленкин А.А., Корпакова И.Г., Павленко Л.Ф., Темердашев З.А. 2007. *Экосистема Азовского моря: антропогенное загрязнение*. Краснодар, Просвещение-Юг: 324 с.
6. ГОСТ Р 51592-2000. *Вода. Общие требования к отбору проб*. 2008. М., Стандартинформ: 48 с.
7. ПНД Ф 14.1:2.4.140-98. *Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций Be, V, Bi, Cd, Co, Cu, Mo, As, Ni, Sn, Pb, Se, Ag, Sb, Cr в питьевых, природных и сточных водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией*. 2013. М., Росприроднадзор: 22 с.
8. М-МВИ-539-03. *Методика выполнения измерений массовой концентрации Al, Fe, Cd, Co, Mn, Cu, Ni, Pb, Ti, Cr, Zn в природной, питьевой и сточных водах атомно-абсорбционным методом*. 2003. М., Мониторинг: 16 с.
9. ГОСТ 17.1.5.01-80. *Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность*. 2002. М., ИПК Издательство стандартов: 7 с.
10. М-МВИ-80-2008. *Методика выполнения измерений массовой доли элементов в пробах почв, грунта и донных отложениях методами атомно-эмиссионной спектроскопии и атомно-абсорбционной спектроскопии*. 2008. СПб., Мониторинг: 17 с.
11. ПНД Ф 16.1:2.23-2000. *Определение содержания ртути в почве, донных отложениях и горных породах*. 2005. М., Росприроднадзор: 8 с.
12. Буфетова М.В. 2015. Загрязнение вод Азовского моря тяжелыми металлами. *Юг России: экология, развитие*. 10(3): 112–120. doi: 10.18470/1992-1098-2015-3-112-120
13. *Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР. Т. 5: Азовское море*. 1991. СПб., Гидрометеониздат: 237 с.
14. Сорокина В.В. 2006. *Особенности терригенного осадконакопления в Азовском море во второй половине XX века. Дис. ... канд. геогр. наук*. Ростов н/Д, изд-во Ростовского государственного университета: 216 с.
15. Матишов Г.Г. (ред.). 2011. *Экологический атлас Азовского моря*. Ростов н/Д, изд-во ЮНЦ РАН: 328 с.
16. *Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения*. 2010. Приказ Росрыболовства № 20.
17. Warmer H., van Dokkum R. 2002. *Water pollution control in the Netherlands. Policy and practice 2001*. Lelystad, RIZA: 77 p.
18. *Ежегодники. Государственный океанографический институт*. URL: <http://www.oceanography.ru/index.php/ru/2013-05-26-11-48-40> (дата обращения: 27.12.2016).
19. Федоров Ю.А., Доценко И.В., Михайленко А.В. 2015. Поведение тяжелых металлов в воде Азовского моря во время ветровой активности. *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки*. 3: 108–112.
20. Михайленко А.В. 2016. *Тяжелые металлы в абиотических компонентах ландшафта Азовского моря. Дис. ... канд. геогр. наук*. Ростов н/Д, изд-во Южного федерального университета: 200 с.

REFERENCES

1. Polikarpov G.G., Egorov V.N. 1986. *Morskaya dinamicheskaya radiokhimoekologiya*. [Marine dynamic radiochemoecology]. Moscow, Energoatomizdat: 176 p. (In Russian).
2. Egorov V.N. 2001. [Valuation of fluxes of anthropogenic pollution of the Black Sea, using biogeochemical criterions]. *Ekologiya morya*. 57: 75–84. (In Russian).
3. Izrael Yu.A., Tsyban A.V. 2009. *Antropogennaya ekologiya okeana*. [Anthropogenic ecology of the ocean]. Moscow, Flinta Nauka: 532 p. (In Russian).
4. Matishov G.G., Polshin V.V., Ilyin G.V., Novenko E.Yu., Karageorgis A. 2006. [Regularities of the Asov Sea Modern Bottom Sediments' Lithochemistry and Palynology]. *Vestnik Yuzhnogo nauchnogo tsentra*. 2(4): 38–51. (In Russian).
5. Klenkin A.A., Korpakova I.G., Pavlenko L.F., Temerdashev Z.A. 2007. *Ekosistema Azovskogo morya: antropogennoe zagryaznenie*. [Ecosystem of the Sea of Azov: anthropogenic pollution]. Krasnodar, Prosveshchenie-Yug: 324 p. (In Russian).
6. GOST R 51592-2000. *Voda. Obshchie trebovaniya k otboru prob*. [Water. General requirements for sampling]. 2008. Moscow, Stendartinform: 48 p. (In Russian).
7. PND F 14.1:2.4.140-98. *Kolichestvennyy khimicheskyy analiz vod. Metodika vypolneniya izmereniy massovykh kontsentratsiy Be, V, Bi, Cd, Co, Cu, Mo, As, Ni, Sn, Pb, Se, Ag, Sb, Cr v pit'evykh, prirodnykh i stochnykh vodakh metodom atomno-absorbtsionnoy spektrometrii s elektrotermicheskoy atomizatsiey*. [Quantitative chemical analysis of waters. Methods of measurements of mass concentrations of Be, V, Bi, Cd, Co, Cu, Mo, As, Ni, Sn, Pb, Se, Ag, Sb, Cr in drinking, natural and waste waters by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization]. 1998. Moscow, Rosprirodnadzor: 22 p. (In Russian).
8. М-МВИ-539-03. *Metodika vypolneniya izmereniy massovoy kontsentratsii Al, Fe, Cd, Co, Mn, Cu, Ni, Pb, Ti, Cr, Zn v prirodnoy, pit'evoy i stochnykh vodakh atomno-absorbtsionnym metodom*. [Methods of measurements of mass concentrations of Al, Fe, Cd, Co, Mn, Cu, Ni, Pb, Ti, Cr, and Zn in natural, drinking and waste waters by atomic absorption method]. 2003. Moscow, Monitoring: 16 p. (In Russian).
9. GOST 17.1.5.01-80. *Okhrana prirody. Gidrosfera. Obshchie trebovaniya k otboru prob donnykh otlozheniy vodnykh ob'ektov dlya analiza na zagryaznenost'*. [Nature protection. Hydrosphere. General requirements for sampling of bottom sediments of water bodies for analysis of contamination]. 2002. Moscow, Publishing and Printing Complex "Izdatelstvo standartov": 7 p. (In Russian).
10. М-МВИ-80-2008. *Metodika vypolneniya izmereniy massovoy doli elementov v probakh pochv, grunta i donnykh otlozheniy metodami atomno-emissionnoy spektrometrii i atomno-*

- absorbtsionnoy spektrometrii. [Methods of measurements of mass fraction of elements in soil samples, ground and bottom sediments by atomic emission spectrometry and atomic absorption spectrometry]*. 2008. St. Petersburg, Monitoring: 16 p. (In Russian).
11. PND F 16.1:2.23-2000. *Opredelenie sodержaniya Hg v pochve, donnykh otlozheniyakh i gornyykh porodakh. [Determination of Hg content in soil, sediments and rocks]*. 2005. Moscow, Rosprirodnadzor: 8 p. (In Russian).
 12. Bufetova M.V. 2015. [Pollution of Sea of Azov with heavy metals]. *Yug Rossii: ekologiya, razvitie*. 10(3): 112–120. (In Russian). doi: 10.18470/1992-1098-2015-3-112-120
 13. *Gidrometeorologiya i gidrokimiya morey SSSR. T. 5: Azovskoe more. [Hydrometeorology and hydrochemistry of the seas of the USSR. Vol. 5: Sea of Azov]*. 1991. St. Petersburg, Gidrometeoizdat: 237 p. (In Russian).
 14. Sorokina V.V. 2006. *Osobennosti terrigenogo osadkonakopleniya v Azovskom more vo vtoroy polovine XX veka. [Specific features of terrigenous sedimentation in the Sea of Azov in the second half of the 20th century. PhD Thesis]*. Rostov-on-Don, Rostov State University: 216 p. (In Russian).
 15. Matishov G.G. (Ed.). 2011. *Ecologicheskiy atlas Azovskogo morya. [Ecological Atlas of the Sea of Azov]*. Rostov-on-Don, Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences Publishers: 328 p. (In Russian).
 16. *Normativy kachestva vody vodnykh ob"ektov rybokhozyaystvennogo znacheniya. Prikaz Rosrybolovstva. [Water quality standards for water objects of the fisheries value]*. 2010. Rosrybolovstvo, Order No 20. (In Russian).
 17. Warner H., van Dokkum R. 2002. *Water pollution control in the Netherlands. Policy and practice 2001*. Lelystad: RIZA: 77 p.
 18. [Annuals]. *Gosudarstvennyy okeanograficheskiy institut*. Available at: <http://www.oceanography.ru/index.php/ru/2013-05-26-11-48-40> (accessed 27 December 2016). (In Russian).
 19. Fedorov Yu.A., Dotsenko I.V., Mikhailenko A.V. 2015. [The behaviour of heavy metals in water of the Sea of Azov during a wind-driven activity]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Severo-Kavkazskiy region. Seriya: Estestvennye nauki*. 3: 108–112. (In Russian).
 20. Mikhailenko A.V. 2016. *Tyazhelye metally v abioticheskikh komponentakh landshafta Azovskogo morya. [Heavy metals in abiotic components of the landscape of the Azov Sea. PhD Thesis]*. Rostov-on-Don, Southern Federal University: 200 p. (In Russian).

Поступила 16.01.2017