

**МОРСЬКИЙ ГІДРОФІЗИЧНИЙ ІНСТИТУТ
НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ**

**ІНСТИТУТ ГЕОЛОГІЧНИХ НАУК
НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ**

**ОДЕСЬКИЙ ФІЛІАЛ ІНСТИТУТУ БІОЛОГІЇ ПІВДЕННИХ МОРИВ
НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ**

**ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА ПРИБЕРЕЖНОЇ ТА ШЕЛЬФОВОЇ ЗОН
ТА КОМПЛЕКСНЕ ВИКОРИСТАННЯ РЕСУРСІВ ШЕЛЬФУ**

Збірник наукових праць

випуск 27

**МОРСКОЙ ГИДРОФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК УКРАИНЫ**

**ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК УКРАИНЫ**

**ОДЕССКИЙ ФИЛИАЛ ИНСТИТУТА БИОЛОГИИ ЮЖНЫХ МОРЕЙ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК УКРАИНЫ**

**ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ ПРИБРЕЖНОЙ И ШЕЛЬФОВОЙ ЗОН
И КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕСУРСОВ ШЕЛЬФА**

Сборник научных трудов

выпуск 27

**Севастополь
2013**

Екологічна безпека прибережної та шельфової зон та комплексне використання ресурсів шельфу: Зб. наук. праць. Вип.27 / НАН України, МГІ, ІГН, ОФ ІнБІМ. Редкол.: Іванов В.О. (гол. ред.) та інші.– Севастополь, 2013.– С. 451. Іл. 222. Табл. 40.

Збірник являє собою результати досліджень, що виконуються науковими організаціями Причорноморських держав, з тематики «Інтегрована система моніторингу Чорного та Азовського морів». Роботи виконувалися за напрямками: сучасні методи і засоби моніторингу, аналіз гідрометеорологічних полів за даними моделювання та довготривалого моніторингу, комплексні міждисциплінарні дослідження процесів формування та еволюції екосистем Чорного і Азовського морів на різних масштабах, взаємодія геосфер в зоні сполучення суші і моря.

Призначений для широкого кола фахівців у галузі екології моря.

Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа: Сб. научн. тр. Вип.27 / НАН Украины, МГИ, ИГН, ОФ ИнБИМ. Редкол.: Иванов В.А. (гл. ред.) и др.– Севастополь, 2013.– С. 451. Ил. 222. Табл. 40.

Сборник представляет собой результаты исследований, выполняемых научными организациями Причерноморских государств, по тематике «Интегрированная система мониторинга Черного и Азовского морей». Работы выполнялись по направлениям: современные методы и средства мониторинга, анализ гидрометеорологических полей по данным моделирования и долговременного мониторинга, комплексные междисциплинарные исследования процессов формирования и эволюции экосистем Черного и Азовского морей на различных масштабах, взаимодействие геосфер в зоне сопряжения суши и моря.

Предназначен для широкого круга специалистов в области экологии моря.

Ecological safety of coastal and shelf zones and comprehensive use of shelf resources: Collected scientific papers. Iss.27 / NAS of Ukraine, MHI, IGS, OD IBSS. Eds by Ivanov V.A., et al.– Sevastopol, 2013.– P. 451. Figs 222. Tabls 40.

Issue presents results of the studies, executed by scientific organizations of Black Sea states, according to "Integrated monitoring of the Black and Azov Seas." The works were performed in the directions: modern methods and tools for monitoring, analyzing meteorological fields from the simulation data and long-term monitoring, integrated interdisciplinary studies of formation and evolution of the Black Sea and the Sea of Azov ecosystem on different scales, the interaction geosphere at the land and sea junction.

It is oriented on wide circle of specialists in marine ecology.

Затверджено до друку Вченою радою МГІ НАН України, Вченою радою ІГН НАН України і Вченою радою ОФ ІнБІМ НАН України

ISSN 1726-9903

© Морський гідрофізичний інститут
НАН України,
Інститут геологічних наук НАН України,
Одеський філіал Інституту біології
південних морів НАН України, 2013

Е.А.Котельянец, Е.И.Овсяный, Н.А.Орехова, С.К.Коновалов

Морской гидрофизический институт НАН Украины, г.Севастополь

ВЛИЯНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ШЕЛЬФОВОЙ ЗОНЫ УКРАИНЫ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

По результатам экспедиций 2004 – 2012 гг. в акваториях Севастопольской, Балаклавской бухт, Феодосийского залива и Керченского пролива получено представление об уровне содержания микроэлементов (*As, Ti, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, V, Sr, Fe, Mn*) в прибрежных районах шельфовой зоны Украины. Анализ полученных результатов позволил выделить зоны повышенного содержания данных микроэлементов в исследуемых акваториях.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: *Севастопольская и Балаклавская бухты, Феодосийский залив, Керченский пролив, тяжелые металлы, донные отложения, загрязнение.*

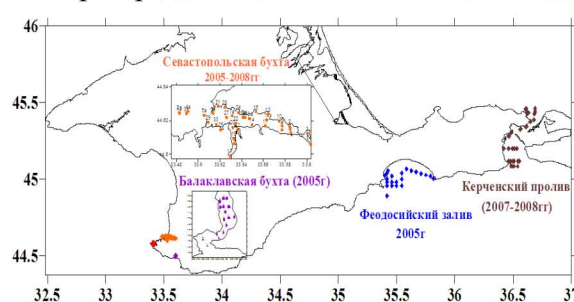
Важной проблемой, возникающей при исследовании антропогенного загрязнения черноморского шельфа, является изучение физико-химических характеристик донных отложений и их влияние на распределение тяжелых металлов [1].

В данной работе получено представление о влиянии основных геохимических и географических особенностей распределения и уровня содержания исследуемых микроэлементов (*As, Ti, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, V, Sr, Fe, Mn*) в прибрежных районах шельфовой зоны Украины на основе анализа экспериментальных данных.

Анализировались данные по результатам экспедиционных исследований с 2004 – 2012 гг. в акваториях Севастопольской, Балаклавской бухт, а также Феодосийского залива и Керченского пролива (рис.1).

Содержание и распределение тяжелых металлов в донных осадках зависит от ряда факторов. К ним относятся, прежде всего, физико-географические и геохимические свойства акватории, уровень антропогенной нагрузки, характер и распределение источников загрязнения, а также океанографические свойства акватории [2].

Исследовано влияние гранулометрического состава осадков, содержания органического углерода и карбоната кальция на особенности пространственного распределения тяжелых металлов в донных отложениях исследуемых акваториях.



Корреляционные коэффициенты тяжелых металлов с органическим углеродом были рассчитаны для всех исследуемых акваторий,

Рис.1. Районы работ и распределение станций отбора проб донных отложений.

с неорганическим углеродом только по Севастопольской бухте, а с гранулометрическим составом в Севастопольской бухте и Керченском проливе.

Материалы и методы исследования. Пробы отбирались пробоотборником ДТ-0,025 из верхнего 5 см слоя центральной части, при этом проба не контактировала со стенками пробоотборника. Образец тщательно перемешивали фарфоровой ложкой, освобождали от макровключений (камни, ракушки, водоросли и пр.) и помещали в полипропиленовые пробирки. После доставки в лабораторию до анализа пробы хранили в морозильной камере при температуре $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Подготовка к определению металлов и измерению их содержания состояла из последовательных операций по высушиванию части пробы (5 – 10 г) до постоянного веса, измельчению и просеиванию через нейлоновое сито 0,071 мм.

Содержание металлов *As, Cr, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, V, Sr* (мг/кг) и оксидов металлов *TiO₂, MnO, Fe₂O₃* в донных отложениях определялось методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) с применением спектрометра «Спектроскан Макс-G» фирмы «Спектрон» (Россия) [3]. Построение градуировочных характеристик проводилось с использованием аттестованных образцов состава почвы: чернозема типичного (комплект СЧТ), дерново-подзолистой супесчаной почвы (комплект СДПС), красноземной почвы (комплект СКР), а также почвы серозёма карбонатного (комплект ССК). Для проверки правильности построения градуировочных характеристик использовались контрольные образцы [3] – государственные стандартные образцы ДСЗУ 163.1-98 и ДСЗУ 163.2-98.

Для оценки воспроизводимости и точности измерений применялся анализ сертифицированного донного осадка ДСЗУ 163.1-98 в восьми повторностях. Минимальное среднеквадратическое отклонение составляло 0,0026 % (*MnO*), максимальное 7,625 % (*Cr*).

Гранулометрический анализ осадков выполнялся ситовым методом разделения грунта на фракции без промывки водой (сухое рассеяние) с использованием набора сит с размером ячеек 5; 2; 1; 0,5; 0,25; 0,1 и 0,05 мм (ГОСТ 12536-79) [4]. А так же применялись методы химического анализа по следующим методикам:

- органический углерод определялся спектрофотометрическим методом после окисления органического вещества осадка сульфохромной смесью по ДСТУ ISO 14235-2005 [5];

- достоверность результатов определения $C_{\text{орг}}$ в донных отложениях контролировалась анализом сертифицированного стандартного материала *MESS-3 NRCC* (Национальный институт стандартов, Канада) и государственных стандартных образцов (ГСО 1757-80, ГСО 1757-80). Относительная погрешность метода при содержании в донных отложениях $C_{\text{орг}}$ от 0,5 до 5 % мас. составляет 15 – 10 % [6];

- неорганический углерод (карбонатность) определялся весообъёмным методом после разложения карбонатов осадка соляной кислотой с учетом методических рекомендаций ДСТУ ISO 10693-2001 и работы *UNEP* 1995 [7, 8]. Относительная погрешность определения карбонатности составляет 2,6 % при содержании *CaCO₃* около 7 % [8].

Результаты и обсуждения. С помощью статистического анализа были

рассчитаны коэффициенты корреляции между содержанием тяжелых металлов и органическим углеродом, неорганическим углеродом и гранулометрическим составом. Также были выделены группы элементов с повышенным содержанием их в донных отложениях исследуемых акваторий. Оценка содержания микроэлементов в исследуемых акваториях проводилось путем сравнения с содержанием этих микроэлементов в поверхностном слое осадков Черного моря [9].

По результатам корреляционного анализа было показано, что в акватории Севастопольской бухты распределение повышенных концентраций цинка (рис.2, а), меди, никеля, хрома и железа связано с распространением донных осадков с повышенным содержанием органического углерода.

В донных отложениях Севастопольской бухты (рис.2) представлены наиболее характерные особенности пространственного распределения и значимые коэффициенты корреляции металлов с $C_{орг}$, $CaCO_3$ и гранулометрическим составом. Аналогичная закономерность прослеживается и в акваториях Балаклавской бухты, Феодосийском заливе и Керченском проливе.

Основными источниками загрязнения Севастопольской и Балаклавской бухт являются:

- коммунальные и промышленные стоки: неочищенные, поступающие при аварийных сбросах (около 2 млн. м³ в год) и условно-чистые;
- ливневые стоки: в бухты поступают неочищенные стоки с селитебной зоны и промышленных территорий;
- загрязнения от судоходства и базирования морского флота.

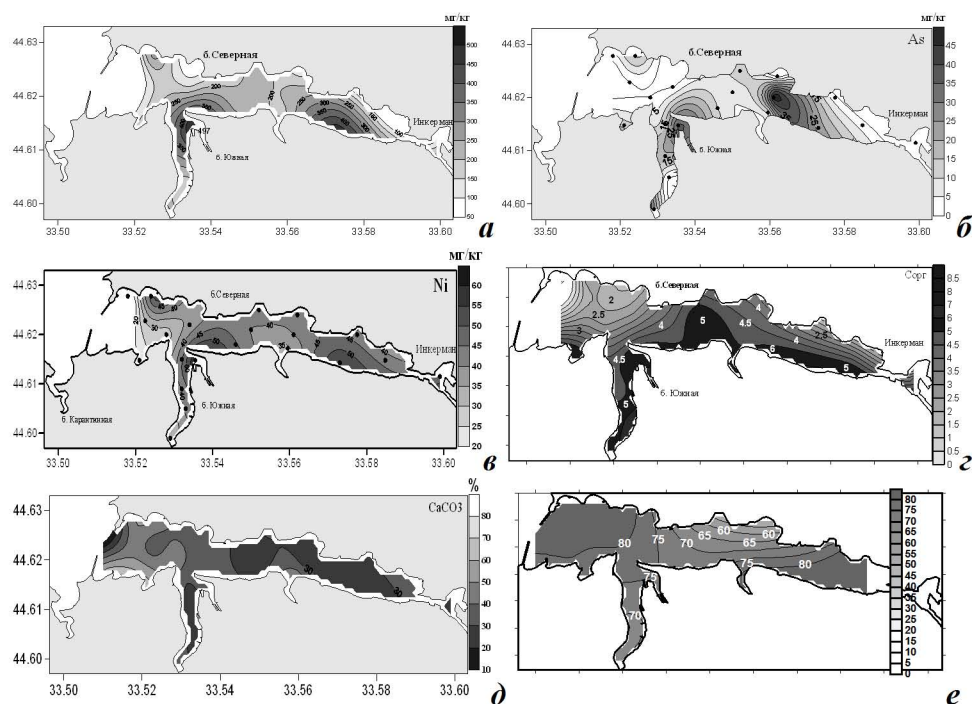
Выполненные исследования позволили идентифицировать зоны повышенного содержания таких металлов как стронций, мышьяк, хром, никель, свинец, ванадий и железо. Данные участки были определены в Южной бухте и в центральной части б. Севастопольская, в районах, прилегающих к Килен бухте и б. Голландия, что и привело к формированию обширной зоны повышенного содержания вышеперечисленных микроэлементов.

Особенности пространственного распределения тяжелых металлов и коэффициенты корреляции их с содержанием неорганического карбонатного углерода, позволили выделить ряд металлов *Ni, Co, Cr, V, Ti, Fe, Mn*, содержание которых находится в обратной зависимости от содержания карбоната кальция, т.е. более высокие концентрации тяжелых металлов наблюдаются при пониженном содержании карбоната кальция. *Pb, Zn, Cu, As* не проявляет корреляционной зависимости с карбонатом кальция. Исключение составил стронций, который во всех исследуемых нами акваториях закономерно коррелирует с $CaCO_3$.

Загрязнение донных отложений Балаклавской бухты тяжелыми металлами, согласно полученным данным, носит комплексный характер и формируется прежде всего, такими металлами как свинец, хром, цинк, медь, мышьяк, стронций.

Корреляционные зависимости с органическим углеродом были выявлены для металлов никель, ванадий, титан, железо, марганец. Аналогичная зависимость была определена и в результате исследований проводившихся в акватории Севастопольской бухты (рис.2).

Наибольшие концентрации свинца, хрома, цинка, меди и мышьяка об-



Р и с . 2. Пространственное распределение цинка (а), мышьяка (б), никеля (в), $C_{орг}$ (г), $CaCO_3$ (д) и мелкодисперсной фракции (е) в донных отложениях Севастопольской бухты.

наружены в центральной части Балаклавской бухты. Их локализация на этом участке приурочена к восточному и западному берегам. При этом загрязнение у восточного берега носит локальный характер и приурочено к якорным стоянкам плавсредств и бывшей якорной стоянке плавучего дока механического завода.

Вдоль западного берега центральной части бухты наблюдаются более обширная площадь загрязнения донных отложений с максимальными концентрациями этих элементов, которая начинается от входа в штольню бывшего подземного судоремонтного завода,

Таким образом, для большинства исследуемых элементов характерно весьма неравномерное распределение их по площади дна акватории. Такой характер распределения обусловлен рядом факторов – локализацией и характером источников загрязнения, динамикой вод, гранулометрической дифференциацией вещества, геохимическими свойствами элементов и др.

В акватории Феодосийского залива выполненные исследования позволили определить зоны повышенного содержания таких металлов как цинк, хром, свинец, мышьяк и медь. Город и порт Феодосия, расположенные в заливе, являются важнейшими факторами воздействия на морскую среду, основными источниками различных загрязняющих веществ, включая тяжелые металлы. Сравнительные результаты в данном исследовании показывают, что средние значения валовых концентраций исследуемых металлов в донных отложениях Феодосийского залива не превышают геохимического фона. По рассчитанным нами коэффициентам корреляции выделены микроэлементы (цинк, мышьяк, хром), которые коррелируют с $C_{орг}$.

Анализ пространственного распределения тяжелых металлов позволяет предположить, что основным источником загрязнения донных отложений исследуемой акватории металлами является Феодосийская промышленно-коммунальная агломерация. Показано, что в поверхностном слое донных отложений Феодосийского залива среднее содержание железа, марганца и никеля не превышает, а цинка и кобальта превышает средние содержания данных элементов в мелководных осадках шельфовой зоны Черного моря [9].

В донных отложениях Керченского пролива характер пространственного распределения тяжелых металлов обусловлен комплексом природных и техногенных факторов.

Как и в выше перечисленных акваториях в прибрежных донных отложениях пролива локальные участки с повышенным содержанием исследованных элементов расположены в районах потенциальных источников загрязнения (порты, причалы, береговые промышленные и городские комплексы). Еще одним характерным районом повышенного содержания микроэлементов является акватория дампинга на шельфе Черного моря в районе Керченского пролива [2].

Выводы. Рассчитаны статистические характеристики влияния физико-химических свойств на распределение микроэлементов в донных отложениях Севастопольской и Балаклавской бухт, а также Феодосийского залива и Керченского пролива.

Учитывая результаты выполненных исследований, были выделены четыре группы элементов. К первой группе относятся цинк, медь, мышьяк, свинец, хром и железо. Ко второй группе элементы, распределение которых характеризовалось высокими коэффициентами корреляции с распределением карбоната кальция. Это мышьяк, свинец, и стронций. К третьей – микроэлементы, которые основное влияние оказывает гранулометрический состав донных отложений. Эта группа включает титан, никель, кобальт и марганец. Элементы четвертой группы не проявляют устойчивых корреляций ни с одной из рассмотренных характеристик. К таким элементам относится ванадий. Часть элементов, такие как свинец, стронций, никель и железо относятся к различным группам в различных исследуемых нами районах.

Нами были выделены металлы, которые, проявили наличие статистически значимой корреляции с содержанием органического углерода в донных отложениях. К ним относятся - цинк, мышьяк, стронций. Для *Zn* такая аналогичная корреляционная зависимость прослеживается и в акваториях Севастопольской и Балаклавской бухтах, а также в Феодосийском заливе и Керченском проливе.

Анализ пространственного распределения тяжелых металлов позволил выделить зоны повышенного содержания данных микроэлементов:

- Севастопольская бухта: стронций, мышьяк, хром, никель, свинец, ванадий и железо;
- Балаклавская бухта: свинец, хром, цинк, медь и мышьяк;
- Феодосийский залив: цинк, хром, свинец, мышьяк и медь;
- Керченский пролив: кобальт, никель, цинк, хром, мышьяк, ванадий.

Зоны повышенного содержания исследуемых нами микроэлементов во всех исследуемых акваториях приурочены к источникам загрязнения.

Среднее содержание микроэлементов в донных отложениях Феодосийского залива [11] значительно ниже, чем в Севастопольской и Балаклавской бухтах, а также в Керченском проливе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Емельянов В.А., Митропольский А.Ю., Наседкин Е.И. и др. Геоэкология Черноморского шельфа Украины.– Киев: Академперіодика, 2004.– 143 с.
2. Котельянец Е.А., Коновалов С.К. Тяжелые металлы в донных отложениях Керченского пролива // Морской гидрофизический журнал.– 2012.– т.4.– С.50-60.
3. Методика выполнения измерений массовой доли металлов и оксидов металлов в порошковых пробах почв методом рентгенофлуоресцентного анализа. М049-П/02.– СПб: ООО «Спектрон», 2002.– Свидетельство №2420/53-2002.– 16 с.
4. ГОСТ 12536-79 Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава. Введ.01.01.– 1979.– 20 с.
5. ДСТУ ISO 14235-2005. Качество грунта. Определение органического углерода сульфохромным окислением (ISO 14235 -1998, IDT).– Киев: Держспоживстандарт Украины, 2002.– 7 с.
6. ДСТУ 4289:2004. Качество грунта. Методы определения органического вещества.– Киев: Держспоживстандарт Украины, 2002.– 9 с.
7. ДСТУ ISO 10693-2001. Качество грунта. Определение содержания карбонатов. Объемный метод. (ISO 10693:1995, IDT).– Киев: Держспоживстандарт Украины, 2002.– 8 с.
8. UNEP/ЮС/IAEA. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter.– UNEP 1995.– № 63.– 74 p.
9. Митропольский А.Ю., Безбородов А.А., Овсяный Е.И. Геохимия Черного моря. – Киев: Наукова думка, 1982.– 114 с.
10. Овсяный Е.И., Котельянец Е.А., Орехова Н.А. Мышьяк и тяжелые металлы в донных отложениях Балаклавской бухты // Морской гидрофизический журнал.– 2009.– № 4.– С.34-42.
11. Котельянец Е.А., Коновалов С.К. Распределения тяжелых металлов в донных отложениях Феодосийского залива // Экологическая безопасность прибрежных и шельфовых зон и комплексное использование ресурсов шельфа.– Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2008.– вып.17.– С.171-175.

Материал поступил в редакцию 21.08.2013 г.

АНОТАЦІЯ За результатами експедицій 2004 – 2012 рр. в акваторіях Севастопольської, Балаклавської бухт, Феодосійської затоки і Керченської протоки отримано уявлення про рівень вмісту мікроелементів (*As, Ti, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, V, Sr, Fe, Mn*) в прибережних районах шельфової зони України. Аналіз отриманих результатів дозволив виділити зони підвищеного вмісту даних мікроелементів у досліджуваних акваторіях.

ABSTRACT According to the results of expeditions 2004 – 2012 in the waters of Sevastopol, the Balaklavskay bays, Gulf of Feodosiya and Kerch Strait representation on the levels of trace elements (*As, Ti, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, V, Sr, Fe, Mn*) in the coastal areas shelf zone of Ukraine is received. Analysis of results allowed highlighting areas of higher content of these trace elements in the studied water areas.