

М.В.Буфетова¹, В.Н.Егоров², Т.В.Малахова²,
В.Ю.Проскурнин², Н.И.Бобко²

¹*Российский государственный геологоразведочный университет
им. Серго Орджоникидзе МГРИ-РГГРУ, г.Москва*

²*Институт морских биологических исследований
им. А.О.Ковалевского РАН, г.Севастополь*

МИГРАЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И БОРА ЧЕРЕЗ КЕРЧЕНСКИЙ ПРОЛИВ

Рассмотрены концентрации ряда тяжелых металлов (Cu, Ni, Co, Ti, Cr) и бора в воде Азовского и Черного морей в районе Керченского пролива. Получено, что концентрация меди, никеля и кобальта превышает ПДК как в водах Азовского, так и в водах Черного моря. Расчетные значения потоков тяжелых металлов из Азовского моря в среднем превышали величины потоков из Черного моря через Керченский пролив. Эти величины рассчитаны при различной интенсивности водообмена Азовского и Черного морей. Показано, что источником загрязнения черноморской экосистемы тяжелыми металлами, а также бором является Азовское море.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: *медь, никель, кобальт, титан, хром, бор, потоки, Керченский пролив, Черное море, Азовское море*

doi: 10.22449/2413-5577-2018-3-77-83

Загрязнение Азово-Черноморского бассейна тяжелыми металлами происходит в результате их выноса со стоком речной воды, при непосредственном сбросе неочищенных или частично очищенных вод из населенных пунктов, предприятий промышленности и сельского хозяйства, за счет поступления с осадками из атмосферы, при водообмене через проливы Керченский и Босфор, а также в результате прямого сброса с судов.

Применение балансовых методов при оценке потока тяжелых металлов в морские экосистемы позволяет выделить основные из них, а также определить приоритетные направления мероприятий по уменьшению воздействия загрязнений на морские экосистемы. Важной составляющей водного баланса Черного и Азовского морей является водообмен между ними через Керченский пролив. В условиях современных изменений климата и антропогенной нагрузки на морские экосистемы пролив служит естественным передаточным звеном этих воздействий [1].

Длина Керченского пролива составляет 43 км по прямой и 48 км по фарватеру. Максимальная ширина – 42 км, минимальная – 3,7 км. Максимальная глубина при входе в пролив из Азовского моря – 10,5 м, при выходе из него – 18 м. На большей части акватории пролива, за исключением фарватера, глубины не превышают 5,5 м. Общая площадь пролива – 805 км², а объем вод составляет 4,56 км³.

© М.В.Буфетова, В.Н.Егоров, Т.В.Малахова,
В.Ю.Проскурнин, Н.И.Бобко, 2018

Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. 2018. вып.3. С.77-83.

Исследования водообмена через Керченский пролив имеют многолетнюю историю. Они показали, что почти за полувековой период оценки потоков из Азовского моря в Черное оценивались в 42,62 – 126,00 км³/год, а из Черного в Азовское 29,57 – 121,00 км³/год [1 – 6]. По-видимому, большой разброс этих оценок связан как с климатическими изменениями в регионе и зарегулированием стока впадающих в Азовское море рек, так и с совершенствованием методов океанографических наблюдений. По современным представлениям с 60-х гг. в Азово-Черноморском регионе наблюдались «теплый соленый», «холодный пресный» и «теплый пресный» периоды [7]. В связи с тем, что период оборота вод Азовского моря за счет всех компонентов водного баланса составляет около 3 – 4 лет, отмеченные климатические изменения на масштабе нескольких лет приводили к изменению солености его вод на несколько промилле. Очевидно, что на этих же масштабах времени могли изменяться и потоки миграции тяжелых металлов через Керченский пролив.

Согласно Перечню загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды [8], Cu, Ni, Co, Ti, Cr и В относятся к классу токсичных, представляющих высокую опасность для биологических систем.

Цель наших исследований заключалась в том, чтобы оценить потоки тяжелых металлов (меди, никеля, кобальта, титана, хрома) и бора в 2017 г. через Керченский пролив на основе среднегодового многолетнего водообмена.

Материалы и методы. Работы проводились в 96-м рейсе НИС «Профессор Водяницкий» (июль – август 2017 г.) на ст.99 и ст.100 (рис.1).

Отбор проб проводили с помощью зондирующего комплекса *CTD Sea Bird* с кассетой 5-ти литровых батометров. На обеих станциях были отобраны пробы поверхностной и придонной воды для определения содержания тяжелых металлов и бора, а также проведены гидрологические зондирования.

Химико-аналитические измерения были выполнены в Научно-образовательном центре коллективного пользования «Спектрометрия и хроматография

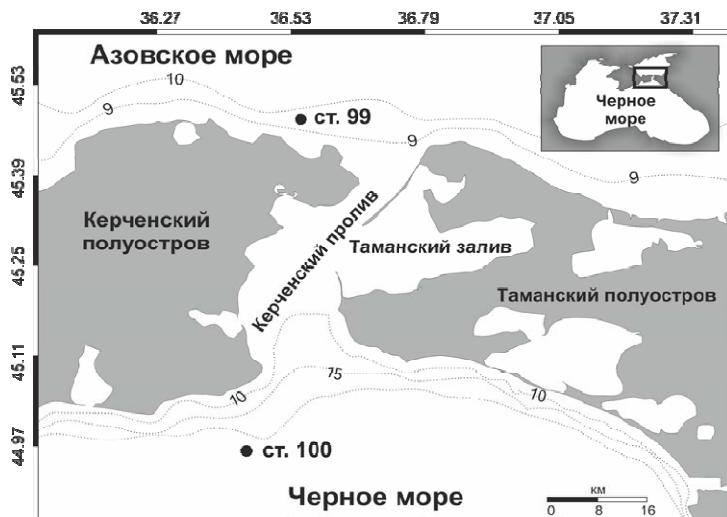


Рис. 1. Карта-схема Керченского пролива и станций пробоотбора в 96-м рейсе НИС «Профессор Водяницкий».

фия» ФГБУН «Институт морских биологических исследований им. А.О.Ковалевского РАН». Концентрации тяжёлых металлов в морской воде определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на масс-спектрометре *PlasmaQuant MS Elite*. Для снижения общей минерализации проб морской воды до допустимых пределов при измерениях методом ИСП-МС пробы разбавляли в 100 раз. Время сканирования каждого элемента составляло от 20000 до 100000 микросекунд. Градуировочные растворы готовили в соответствии с [9].

Потоки тяжелых металлов через Керченский пролив оценивали по формуле:

$$P_i = W \times Cw_i, \quad (1)$$

где P_i – поток i -го тяжелого металла, т/год; W – объем стока азовоморских или черноморских вод, $\text{км}^3/\text{год}$; Cw_i – средняя концентрация i -го тяжелого металла в воде, мкг/л .

Расчеты проводили по средней концентрации химических элементов осреднением содержания их в поверхностных и придонных водах (табл.1).

Результаты и обсуждение. Результаты гидрологических и гидрохимических наблюдений представлены на рис.2 в виде профилей вертикального распределения температуры, солености и содержания кислорода в воде на ст.99 и ст.100 (рис.1), расположенных по обе стороны Керченского пролива. На этом рисунке видно, что на вертикальных профилях отчетливо заметны различия водных масс Азовского и Черного морей: соленость азовоморских вод находилась в пределах 14 %, черноморских до 18 %, температура воды была практически одинакова, содержание растворенного кислорода в черноморских водах было выше, но для обеих водных масс находилось в пределах ПДК для летнего периода – не менее 6,0 мл/л .

Результаты измерений концентрации загрязняющих веществ в воде прикерченского региона, а также классы их санитарно-гигиенической опасности и значения предельно допустимых концентраций (ПДК) представлены в табл.1.

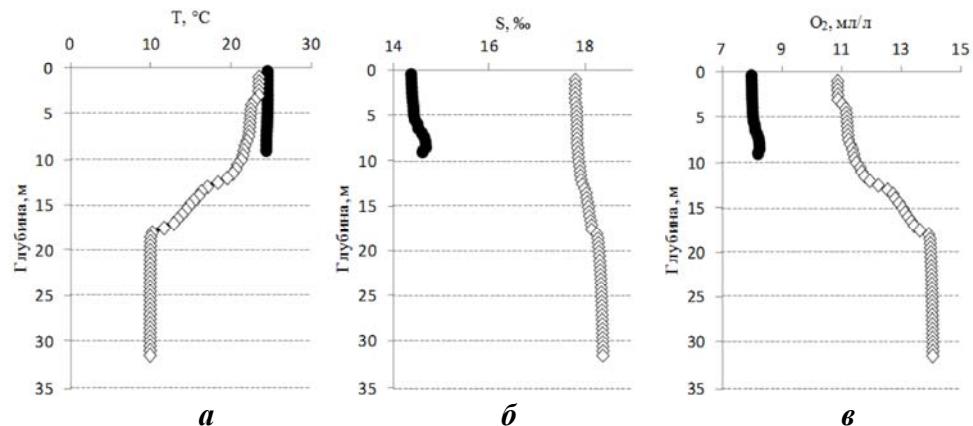


Рис.2. Вертикальные профили распределения температуры (a); солености (b) и растворенного кислорода (c) в толще воды на ст.99 в Азовском море (чёрные круги) и ст.100 в Чёрном море (белые ромбы) в 96-м рейсе НИС «Профessor Водяницкий».

Таблица 1. Концентрация тяжелых металлов и бора в воде, мкг/л; величина ПДК, мкг/л, а также класс опасности.

элементы	<u>Cu</u> *	Ni	Co	B	Ti	Cr ⁶⁺
Азовское море (ст.99)						
поверхн.	15,9 ± 0,5	21,1 ± 0,2	8,2 ± 0,7	2,31 ± 0,06	29,6 ± 0,4	19,3 ± 0,4
дно	17,4 ± 0,6	29,7 ± 0,3	13,0 ± 0,1	3,08 ± 0,04	32,0 ± 1,0	20,0 ± 0,4
среднее	16,65	25,4	10,6	2,7	30,8	20,7
Черное море (ст.100)						
поверхн.	15,7 ± 0,3	13,4 ± 0,4	6,2 ± 0,3	1,81 ± 0,02	27,1 ± 0,7	18,6 ± 0,3
дно	28,7 ± 1,5	23,6 ± 1,0	6,0 ± 0,3	2,65 ± 0,03	36,7 ± 1,2	19,8 ± 0,6
среднее	22,2	18,5	6,1	2,23	31,9	19,2
ПДКр.х.** [8]	5	10	5	100	60	20
класс опасности	3	3	3	4	4	3

* Cu – металл, концентрация которого в воде превышает ПДК.

** ПДКр.х. – предельно допустимая концентрация вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения.

Представленные в табл.1 материалы показали, что концентрация меди в поверхностном слое вод как Азовского, так и Черного морей достигала 3 ПДК (15,9 и 15,7 мкг/л соответственно). В придонном слое концентрация была еще выше: в Азовском море 17,4 мкг/л, в Черном – до 28,7 мкг/л. Высокие концентрации меди в воде возможно объясняются тем, что летом в более широких масштабах осуществляется ряд видов хозяйственной деятельности в районе Керченского пролива, которые в холодный сезон года прекращаются или проводятся в ограниченных объемах. К таким видам относятся многие сельскохозяйственные работы на прилегающей территории, использование маломерных плавсредств, строительство объектов различного назначения и рекреация. Медь широко распространена в природе и является необходимым элементом в большинстве биологических систем живых организмов. В незагрязненных водах содержание меди обычно составляет 1,0 мкг/л, заметно повышаясь в период половодий. Этот элемент уверенно занимает второе (после ртути) место по степени токсического воздействия на рыб. Хроническое воздействие сублетальных доз (от 2 мкг/л) снижает выживаемость, рост и темпы воспроизведения различных видов рыб, нарушает их поведенческие функции и окислительную активность жабр [10]. Наиболее мощным источником антропогенного поступления меди в окружающую среду (до 75 % от общей суммы) является производство цветных металлов. Этот металл хорошо переносится с атмосферными потоками. До 13 % от суммарной концентрации меди в поверхностных водах морей составляет доля от сухих выпадений с ветровой пылью и атмосферными осадками [10]. Концентрация меди в воде Керченского пролива в различные годы превышала ПДК [11]. В 2015 – 2017 гг. по данным ФГУ «Азовморинформцентр» концентрация меди в разных частях пролива составляла 5 – 19 мкг/л.

Таблица 2. Потоки водообмена, тяжёлых металлов и бора (P_i) через Керченский пролив.

химич- еский элемент	Поток водообмена*, км ³ /год [2]		Поток водообмена, км ³ /год [3, 4]		результат- ирующий поток, т/год		Поток водообмена, км ³ /год [5]		результат- ирующий поток, т/год		поток водообмена, км ³ /год [6]		результат- ирующий поток, т/год
	P_i , т/год	42,6	29,5	53,6	32,9	P_i , т/год	P_i , т/год	77	51	P_i , т/год	126	121	
						P_i , т/год				P_i , т/год			
медь	709,6	- 656,4	53,2	892,4	- 730,3	162,0	1282,0	- 1132,2	149,8	2097,9	- 2686,2	- 588,3	
никель	1082,0	- 545,7	536,2	1361,4	- 608,6	752,7	1955,8	- 943,5	1012,3	3200,4	- 2238,5	961,9	
кобальт	451,5	- 179,9	271,6	568,16	- 200,69	367,4	815,2	- 311,1	505,1	1335,6	- 738,1	597,5	
титан	1312,0	- 941,05	371,0	1650,8	- 1049,51	601,3	2371,6	- 1626,9	744,7	3880,8	- 3859,9	20,9	
хром	837,0	- 566,4	270,6	1053,2	- 631,68	421,5	1513,0	- 979,2	533,8	2475,9	- 2323,2	152,7	
бор	114,8	- 65,7	49,0	144,4	- 73,367	71,0	207,5	- 113,7	93,7	339,5	- 269,83	69,7	

* – положительные значения показывают потоки из Азовского моря через Керченский пролив, отрицательные – из Черного моря.

Анализ наших данных (табл.1) показал, что концентрация никеля в поверхностном и придонном слоях вод варьировала, но во всех случаях превышала ПДК как в Азовском, так и в Черном морях. Ni является токсичным для многих гидробионтов уже при незначительных отклонениях от ПДК. В основном никель используется в качестве одного из компонентов сплавов, применяемых в судостроении. Он обладает высокой стойкостью в морской воде. В то же время в условиях погружения в морскую воду коррозионное поведение никеля может быть различным. В движущейся воде пассивность металла может сохраняться, а в неподвижной воде, например, во время стоянки судна в порту, наблюдается склонность к местному разрушению пассивной пленки, в результате чего возникает коррозия и металл поступает в окружающую среду [12]. В [13] приводится информация по содержанию никеля в воде Азовского моря в районе Темрюкско-Ахтарского района, концентрация которого находилась в 2012 – 2013 гг. в диапазоне от 1,3 до 4,4 мкг/л.

Из материалов наших измерений (табл.1) видно, что концентрация Со в воде Азовского и Черного морей была ниже, чем меди и никеля, но во всех случаях незначительно превышала ПДК. Из тяжёлых металлов, относящихся к третьему классу опасности, концентрация хрома в среднем была на уровне ПДК, а концентрация химических веществ титана и бора, относящихся к четвёртому классу опасности, в воде Азовского и Черного морей была значительно ниже ПДК.

Результаты оценок потоков тяжелых металлов и бора через Керченский пролив при различных потоках водообмена Азовского и Черного морей представлены в табл.2.

Из табл.2 видно, что поток меди из Азовского моря в Черное составляет от 53 до 162 т/год и только при потоках из Азовского моря в Черное 126 км³ в год и из Черного в Азовское 121 км³ Черное море может быть источником загрязнения Азовского моря медью. Результирующий поток никеля из Азовского в Черное море оценивается в 536 – 1012 т/год, кобальта в 271 – 597 т/год, титана в 20 – 744 т/год, хрома в 152 – 533 т/год и для бора от 49 до 93 т/год. Таким образом, наши исследования в целом показали, что при учете всех оценок водообмена через Керченский пролив практически во всех случаях Азовское море является источником загрязнения вод Черного моря.

Заключение. По результатам экспедиционных данных в летний сезон 2017 г. получено, что концентрации меди, никеля и кобальта превышают, а хрома находятся на уровне ПДК как в водах Азовского, так и Черного морей. Удельное содержание титана и бора в воде прикерченского района значительно ниже ПДК. Концентрации тяжелых металлов в водах Азовского моря в основном выше, чем в Черном море, но они сопоставимы. Так как гидрологический поток из Азовского моря почти в два раза интенсивнее, чем поток из Черного моря, то и потоки тяжелых металлов более значимы из Азовского моря. Таким образом, воды Азовского моря являются источником загрязнения черноморской экосистемы тяжелыми металлами, а также бором.

Работа подготовлена по темам государственных заданий ФГБУН ИМБИ «Молисмологические и биогеохимические основы гомеостаза морских экосистем», номер гос. регистрации АААА-А18-118020890090-2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Матишиов Г.Г., Чикин А.Л.* Исследование ветровых течений в Керченском проливе с помощью математического моделирования // Вестник Южного Научного Центра РАН.– 2012.– т.8, № 2.– С.27-32.
2. *Матишиов Г.Г., Гаргопа Ю.М., Бердников С.В., Джсенюк С.Л.* Закономерности экосистемных процессов в Азовском море.– М.: Наука, 2006.– 304 с.
3. *Альтман Э.Н.* Исследование водообмена между Черным и Азовским морями // Сб. работ ЛЮМ ГОИН.– 1972.– вып.11.– С.3-42.
4. *Бронфман А.М., Хлебников Е.П.* Азовское море. Основы реконструкции.– Л.: Гидрометеоиздат, 1985.– 270 с.
5. *Спирidonова Е.О.* Особенности водообмена через Керченский пролив и возможные последствия его изменений // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексные исследования ресурсов шельфа.– 2008.– вып.17.– С.265-274.
6. *Дьяков Н.Н., Фомина И.Н., Тимошенко Т.Ю., Полозок А.А.* Особенности водообмена через Керченский пролив по данным натурных наблюдений // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря.– 2016.– вып.1.– С.63-68.
7. *Белокопытов В.Н.* Климатические изменения гидрологического режима Черного моря: Автореф. дисс. ... докт. географ. н.– Севастополь: МГИ РАН, 2017.– 42 с.

8. Характеристики загрязняющих веществ из раздела «П. Для водных объектов» «Перечня загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды» / Справочник.– Пермь: Изд-во ФГБУ УралНИИ «Экология», 2016.– 296 с.
9. ГОСТ Р 56219-2014 Вода. Определение содержания 62 элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.– М.: Стандартинформ, 2015.– 36 с.
10. Мур Д., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах: контроль и оценка влияния.– М.: Мир, 1987.– 288 с.
11. Матищов Г.Г., Буфетова М.В., Егоров В.Н. Нормирование потоков поступления тяжелых металлов в Азовское море по оценкам интенсивности седиментационного самоочищения вод // Наука Юга России.– 2017.– т.13, № 1.– С.44-58.
12. Морская коррозия: справочное издание.– М.: Металлургия, 1983.– С.75-77.
13. Корпакова И.Г., Ларин А.А., Кораблина И.В., Малхасян Е.А., Темердашев З.А. Содержание тяжелых металлов в воде и донных отложений Темрюкского Ахтарского района Азовского моря в пределах лицензионного участка ООО «НК «Приазовнефть» в 2013 году // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе.– 2014.– № 11.– С.25-29.

Материал поступил в редакцию 21.06.2018 г.
После доработки 26.07.2018 г.

M.V.Bufetova, V.N.Egorov, T.V.Malakhova, V.Yu.Proskurnin, N.I.Bobko
MIGRATION OF HEAVY METALS AND BORON THROUGH THE KERCH STRAIT

The concentrations of heavy metals (Cu, Ni, Co, Ti, and Cr) and boron in the Azov and the Black Seas water near the Kerch Strait are considered. The copper, nickel and cobalt concentrations were obtained to exceed MPC both for Azov and Black Sea waters. Calculated heavy metals fluxes from the Sea of Azov on the average exceeded ones from the Black Sea through the Strait. These values were calculated for different rates of water exchange between the Black Sea and the Sea of Azov. The Sea of Azov was shown to be the source of heavy metals and boron contamination for the Black Sea ecosystem.

KEYWORDS: copper, nickel, cobalt, titanium, chromium, boron, fluxes, the Kerch Strait, the Black Sea, the Sea of Azov