

Влияние содержания органического вещества в донных отложениях акваторий Крыма с интенсивным водообменом на накопление цинка, хрома и никеля

Е. Е. Совга, Е. А. Котельянец *

Морской гидрофизический институт РАН, Севастополь, Россия
** e-mail: plistus@mail.ru*

Аннотация

Проанализированы данные, полученные в ходе экспедиционных исследований в прибрежных акваториях Крыма с интенсивным водообменом: Каламитском (2011, 2012 гг.), Феодосийском (2006 г.) заливах и Керченском проливе (2007, 2008 гг.). Содержание тяжелых металлов (Zn, Ni, Cr) в донных отложениях исследуемых акваторий определяли рентгенофлуоресцентным методом с использованием прибора «Спектроскан МАКС-G». Оценены пространственные неоднородности в распределении Zn, Ni, Cr в донных отложениях Каламитского и Феодосийского заливов, Керченского пролива с учетом содержания органического вещества. Осуществлен сравнительный анализ содержания органического вещества в донных отложениях исследуемых акваторий, которое не только формирует тип осадков, но и определяет их способность к накоплению различных веществ, в том числе макро- и микроэлементов. Показано, что в донных отложениях Феодосийского залива и Керченского пролива повышено содержание органического углерода, цинка и хрома. Выполнен расчет коэффициентов корреляции между содержанием тяжелых металлов и органического углерода как одного из основных осадкообразующих компонентов донных отложений с применением методики построения матриц парных корреляций. Высокий уровень корреляционных связей содержания Zn, Ni, Cr с содержанием органического углерода (0.7–0.8) определен для донных отложений Каламитского залива и Керченского пролива. В донных отложениях Феодосийского залива высокое значение коэффициентов корреляции с содержанием C_{org} (0.9) наблюдается только для Zn. Гидродинамический режим акваторий с интенсивным водообменом (особенно в Керченском проливе) определяет пространственную неоднородность распределения мелкодисперсной фракции донных отложений и связанного с ней органического вещества, что также влияет на особенности поведения исследуемых металлов.

Ключевые слова: Каламитский залив, Феодосийский залив, Керченский пролив, донные отложения, органический углерод, тяжелые металлы

Благодарности: работа выполнена в рамках государственного задания по теме № FNNN-2022-0005 «Прибрежные исследования».

© Совга Е. Е., Котельянец Е. А., 2023



Контент доступен по лицензии Creative Commons Attribution-Non Commercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0)
This work is licensed under a Creative Commons Attribution-Non Commercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0) License

Для цитирования: Совга Е. Е., Котельянец Е. А. Влияние содержания органического вещества в донных отложениях акваторий Крыма с интенсивным водообменом на накопление цинка, хрома и никеля // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. 2023. № 1. С. 65–76. EDN TZBTZD. doi:10.29039/2413-5577-2023-1-65-76

Influence of Organic Matter Content in Bottom Sediments in Crimean Water Areas with Intensive Water Exchange on Zinc, Chromium, and Nickel Accumulation

E. E. Sovga, E. A. Kotelyanets *

Морской гидрофизический институт РАН, Севастополь, Россия

** e-mail: plistus@mail.ru*

Abstract

The paper analyzes the data obtained during field studies in water areas with intensive water exchange: Kalamita Bay (2011, 2012), Feodosiya Bay (2006), and the Kerch Strait (2007, 2008). The content of heavy metals (Zn, Ni, Cr) in the bottom sediments of the studied water areas was determined using X-ray fluorescent spectroscan MAKS-G. Spatial heterogeneities in the distribution of Zn, Ni, Cr in the bottom sediments of Kalamita Bay, Feodosiya Bay, and the Kerch Strait were assessed, with the organic matter content taken into account. A comparative analysis was carried out of the organic matter content in the bottom sediments of the studied water areas. The organic matter not only forms the type of sediments, but also determines their ability to accumulate various substances, including macro- and micronutrients. It is shown that the bottom sediments of Feodosiya Bay and the Kerch Strait contain increased levels of organic carbon. Correlation relations between the contents of heavy metals and organic carbon as one of the main sediment-forming components of the bottom sediments were calculated using the method of constructing matrices of pair correlations. A high level of correlations between Zn, Ni, Cr and organic carbon contents (0.7–0.8) was determined in the bottom sediments of Kalamita Bay and the Kerch Strait. In the bottom sediments of Feodosiya Bay, high correlation coefficient with C_{org} content (0.9) was observed only for Zn. The hydrodynamic regime of water areas with intensive water exchange (especially in the Kerch Strait) determines the spatial heterogeneity of the particle size distribution of bottom sediments, especially the fine fraction and the organic matter associated with it, which also affects the behaviour of the studied metals.

Keywords: Kalamita Bay, Feodosiya Bay, Kerch Strait, bottom sediments, organic carbon, heavy metals

Acknowledgements: the work was performed under state assignment no. FNNN-2022-0005 “Coastal studies”.

For citation: Sovga, E.E. and Kotelyanets, E.A., 2023. Influence of Organic Matter Content in Bottom Sediments in Crimean Water Areas with Intensive Water Exchange on Zinc, Chromium, and Nickel Accumulation. *Ecological Safety of Coastal and Shelf Zones of Sea*, (1), pp. 65–76. EDN TZBTZD. doi:10.29039/2413-5577-2023-1-65-76

Введение

Прибрежные акватории Крыма подвергаются комплексному воздействию в результате поступления в прибрежные районы органического вещества антропогенного и природного происхождения. Именно органические вещества, вне зависимости от их генезиса, играют важную роль в формировании типа осадков и их способности к накоплению различных веществ, поступающих с осадочным материалом, в том числе макро- и микроэлементов. Пространственное распределение микроэлементов и тяжелых металлов в донных отложениях определяется содержанием в них органического и неорганического углерода и их гранулометрическим составом [1]. В предыдущих работах были рассмотрены индивидуальные особенности пространственного распределения микроэлементов и тяжелых металлов в поверхностном слое донных отложений исследуемых акваторий Каламитского [2] и Феодосийского [3] заливов, Керченского пролива [4].

Цель работы – оценить влияние содержания органического углерода в донных отложениях прибрежных акваторий Крыма с интенсивным водообменом на особенности пространственного распределения цинка, никеля и хрома.

Материалы и методы

Мы проанализировали данные, полученные в экспедиционных исследованиях в акваториях Каламитского (2011, 2012 гг.), Феодосийского (2006 г.) заливов и Керченского пролива (2007, 2008 гг.) (рис. 1).

На рис. 1 представлено расположение станций отбора проб донных отложений в исследуемых районах. Отбор проб проводился с использованием пробоотборников Петерсона согласно ГОСТ 17.1.5.01-80 и ДСТУ ISO 5667-19:2007¹⁾. Исследовали верхний слой осадков (0–5 см). Исследуемые металлы (валовые формы) определяли рентгенофлуоресцентным методом анализа на приборе «Спектроскан МАКС-G»²⁾. Для оценки воспроизводимости и точности измерений содержания цинка, никеля и хрома применялся анализ сертифицированного донного осадка ДСЗУ 163.1-98 в восьми повторностях¹⁾.

Концентрацию органического углерода в пробе определяли спектрофотометрическим методом после окисления органического вещества сульфохромной смесью (ДСТУ ISO 14235-2005³⁾; ДСТУ 4289:2004⁴⁾. Ошибка определения содержания органического вещества для свежесосаженных осадков составляет до 3 %, когда его содержание не превышает 2.5 %^{3), 4)}.

¹⁾ ГОСТ 17.1.5.01-80. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность. Москва : Государственный комитет СССР по стандартам, 1980. 5 с.

²⁾ Методика выполнения измерений массовой доли металлов и оксидов металлов в порошковых пробах почв методом рентгенофлуоресцентного анализа. М049-П/02. Санкт-Петербург : ООО «Спектрон», 2002. Свидетельство № 2420/53-2002. 16 с.

³⁾ ДСТУ ISO 14235-2005. Качество грунта. Определение органического углерода сульфохромным окислением (ISO 14235-1998, IDT). Киев : Держспоживстандарт Украины, 2007. 10 с.

⁴⁾ ДСТУ 4289:2004. Качество грунта. Методы определения органического вещества. Киев : Держспоживстандарт Украины, 2005. 14 с.

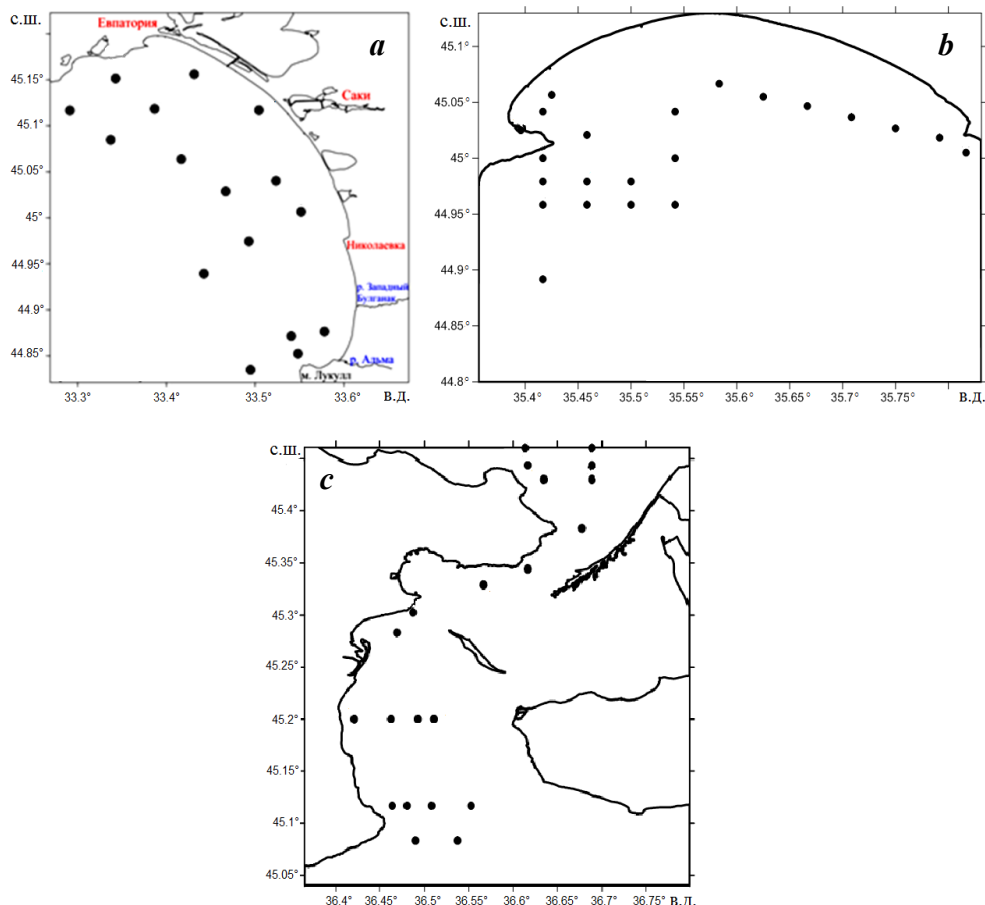


Рис. 1. Районы отбора проб донных отложений в прибрежных акваториях Крыма: *a* – в Каламитском заливе (август 2011 г.; сентябрь 2012 г.); *b* – Феодосийском заливе (2006 г.); *c* – Керченском проливе (декабрь 2007 г., март 2008 г.). Точками обозначены станции

Fig. 1. Bottom sediment sampling areas in the coastal water areas of Crimea: *a* – Kalamita Bay (August 2011; September 2012); *b* – Feodosiya Bay (2006, 22 stations); *c* – the Kerch Strait (December 2007; March 2008) The points denote stations

Отсутствие или наличие корреляции между содержанием тяжелых металлов и содержанием органического углерода выявляли по методике построения матриц парных корреляций (табл. 1) в программе *Statistika 6.0* [5].

Результаты и обсуждение

Каламитский и Феодосийский заливы и Керченский пролив, как прибрежные акватории Крыма с интенсивным водообменом, подвержены влиянию природно-климатических и антропогенных факторов.

Каламитский залив вследствие своего географического расположения открыт влиянию глубоководной части Черного моря. Он является переходным звеном от открытой части моря к северо-западному шельфу и благополучно избегает таких явлений, как придонная гипоксия и последующие заморы

Т а б л и ц а 1 . Коэффициенты корреляции между содержанием $C_{орг}$ и исследуемых металлов
 Table 1. Coefficients of correlation between $C_{орг}$ and studied metals

Элемент / Element	$C_{орг} / C_{орг}$		
	Каламитский залив / Kalamita Bay	Феодосийский залив / Feodosiya Bay	Керченский пролив / Kerch Strait
Zn	0.8	0.9	0.7
Ni	0.8	0.5	0.7
Cr	0.7	0.3	0.8

рыбы. Отсутствие обильного пресноводного стока и значительной промышленной инфраструктуры на берегах Западного Крыма, а также ничем не нарушаемый водообмен с глубоководной частью моря делают воды залива более похожими на воды открытого моря.

Феодосийский залив является одним из наименее изученных районов побережья Черного моря с точки зрения структуры и динамики вод и их геохимического состава в условиях современной антропогенной нагрузки. Этот район длительное время использовался как полигон военно-морских сил СССР, что исключало возможность получения натуральных данных в экспедиционных исследованиях гражданских судов. При этом Феодосийский регион имеет важное рекреационное значение. Дуга побережья Феодосийского залива обрамлена пляжной полосой [3].

Керченский пролив – это район интенсивного судоходства. Работа портов существенно сказывается на экологической ситуации в регионе, свой негативный вклад вносят также пункты рейдовой перевалки грузов в юго-западной части пролива [6].

Согласно ранее опубликованным данным [7], геохимический фон перечисленных металлов повышен в донных отложениях вне зависимости от гидродинамической ситуации в прибрежных акваториях. А в соответствии с данными работы [7] и работы⁵⁾ эти металлы способны образовывать устойчивые комплексы с различными органическими лигандами. Это подтверждает и величина рассчитанных в работе положительных коэффициентов корреляции содержания данных металлов с содержанием органического вещества в донных отложениях (табл. 1).

Цинк. Содержание цинка в морской воде и донных отложениях очень часто превышает предельно допустимую концентрацию (ПДК). Максимальные концентрации элемента часто определяются на шельфе Крымского полуострова и в акватории Керченского пролива. Источники поступления данного элемента носят в основном антропогенный характер [4].

Никель. Для акватории шельфовой зоны Крымского полуострова главным источником поступления Ni является речной сток. Повышенные концентрации никеля часто определяются в акваториях с активными судоходными

⁵⁾ Митропольский А. Ю., Безбородов А. А., Овсяный Е. И. Геохимия Черного моря. Киев : Наукова думка, 1982.

магистралями, такой акваторией в нашей работе является акватория Керченского пролива. Благодаря активным адсорбционным процессам и незначительной геохимической подвижности Ni накапливается в донных отложениях в непосредственной близости от основных источников поступления [4].

Хром. Высокое содержание хрома в донных осадках шельфовой зоны Черного моря определяется близостью источников поступления этого элемента. В работах [2–4] говорится о том, что Cr может поступать в акваторию и с речными водами. Повышенные концентрации хрома в донных отложениях часто связывают [2–4] с антропогенными источниками.

Содержание органического углерода в донных отложениях исследуемых акваторий представлено в табл. 2.

В результате выполненных в акватории Каламитского залива исследований получены данные об особенностях пространственного распределения тяжелых металлов, которое повторяло распределение органического углерода в донных отложениях залива. На рис. 2 показано распределение C_{org} , Zn, Ni и Cr. Значительные концентрации этих элементов наблюдались в мористой части акватории залива, а минимальные – в прибрежной части, что совпадает с распределением органического вещества в осадках залива (табл. 3).

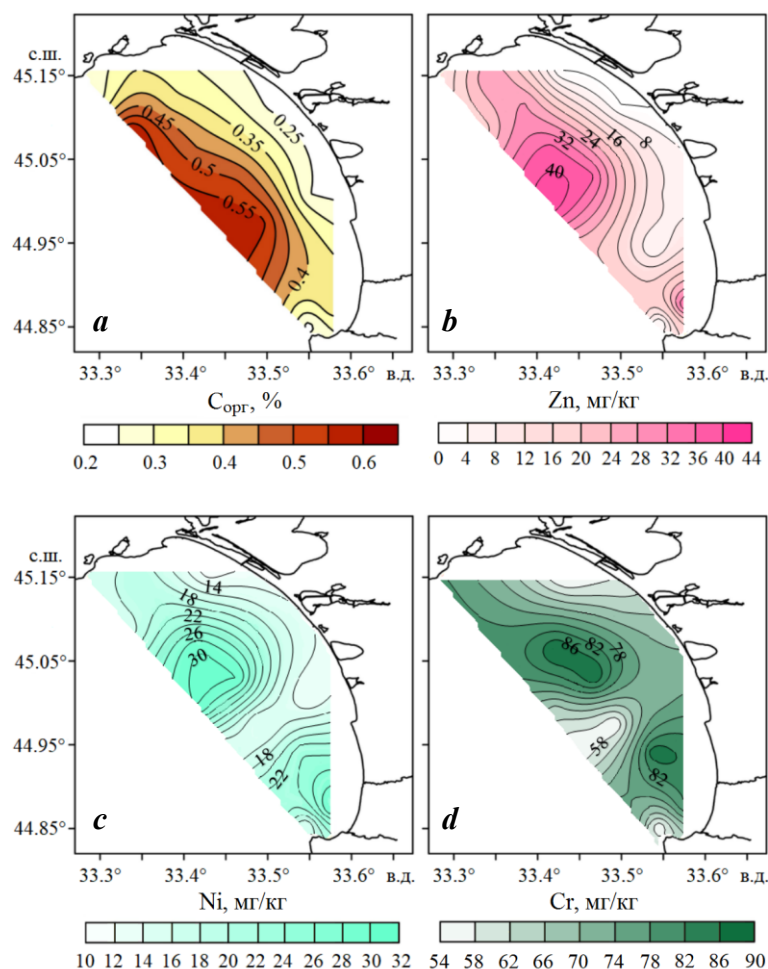
Повышенное содержание Cr (рис. 2, *d*) отмечено в донных отложениях центральной и северной частей залива. Среднее содержание хрома составляло 64 мг/кг, а максимальное – 90 мг/кг. Максимальное содержание цинка составляло 36 мг/кг, что не превышало его концентрацию в донных осадках шельфа [7] и соответствовало его содержанию в земной коре по А. П. Виноградову⁶⁾. Максимальное содержание никеля – 31 мг/кг, что не превышает фоновых значений, характерных для данной акватории [8]. Превышение геохимического фона отмечено только для хрома.

Т а б л и ц а 2. Содержание органического углерода (%) в донных отложениях исследуемых акваторий

T a b l e 2. Organic carbon content (%) in the bottom sediments of the studied water areas

Акватория / Water area	C_{org} / C_{org}			
	Пределы содержания / Content range	Среднее содержание / Average content	Прибрежная часть / Coastal part	Мористая часть / Seaward part
Каламитский залив / Kalamita Bay	0.07–0.6	0.07–0.11	0.23–0.4	0.24–0.6
Феодосийский залив / Feodosiya Bay	0.2–3.3	1.2	1.8–3.2	0.8–1.1
Керченский пролив [9] / Kerch Strait [9]	0.12–3.35	1.25	2.0–3.0	0.12–1.0

⁶⁾ Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в горных породах // Геохимия. 1962. № 7. С. 555–571.

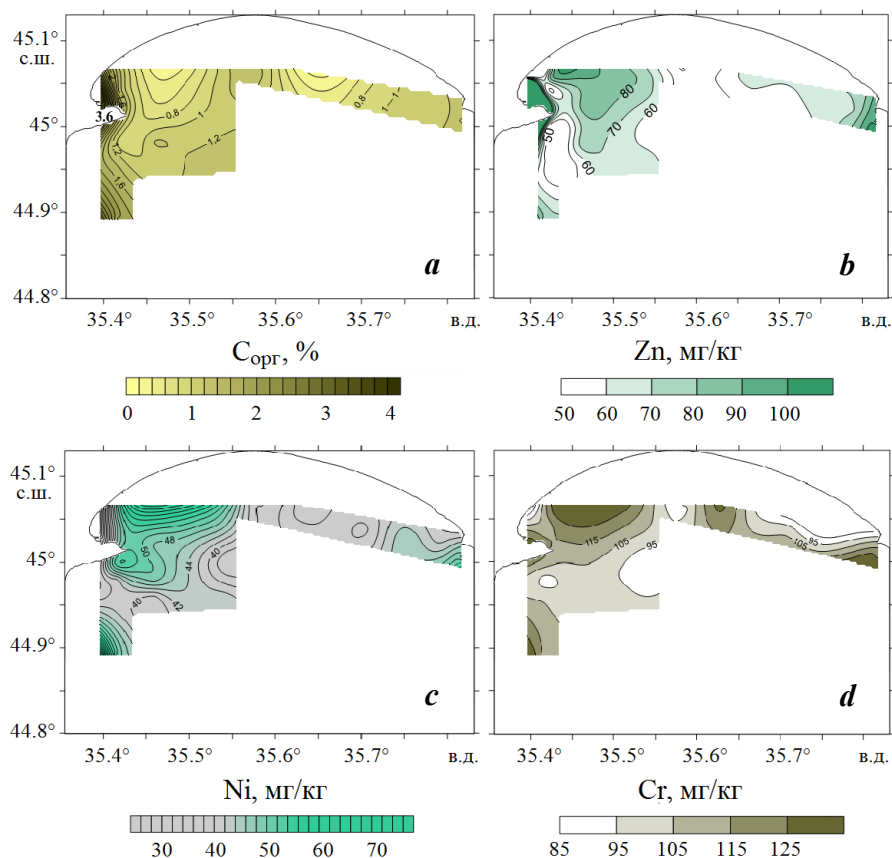


Р и с . 2 . Пространственное распределение органического углерода (а), цинка (b), никеля (с), хрома (d) в донных отложениях Каламитского залива

Fig. 2. Spatial distribution of organic carbon (a), zinc (b), nickel (c), and chrome (d) in the bottom sediments of Kalamita Bay

Содержание органического углерода в донных отложениях залива колеблется в пределах 0.07–0.11 %. Концентрация $C_{\text{орг}}$ в прибрежной части залива составляет 0.23–0.40 %, а в мористой части – 0.24–0.60 %. Максимальные положительные значения корреляции содержания элемента с содержанием органического углерода зафиксированы для Zn ($r = 0.8$), Ni ($r = 0.8$) и Cr ($r = 0.7$) (табл. 2).

Феодосийский залив. Согласно данным работы [2], содержание $C_{\text{орг}}$ в донных отложениях Феодосийского залива не превышало 1.2 % сух. массы. По результатам исследований, выполненных в акватории Феодосийского залива, были определены зоны повышенного содержания цинка и хрома. Показано, что средние значения валовой концентрации исследуемых металлов в донных отложениях Феодосийского залива не превышают значения геохимического



Р и с . 3 . Пространственное распределение органического углерода (а), цинка (b), никеля (c) и хрома (d) в донных отложениях Феодосийского залива

Fig. 3. Spatial distribution of organic carbon (a), zinc (b), nickel (c), and chrome (d) in the bottom sediments of Feodosiya Bay

фона (табл. 3). Согласно расчетам, максимальный коэффициент корреляции отмечен для цинка ($r = 0.9$) (табл. 1).

Из рис. 3 следует, что зоны повышенного содержания цинка, хрома и никеля, а также $C_{орг}$ наблюдаются в акватории расположенного в заливе города и порта Феодосии. В мористой части залива наблюдается более низкое содержание исследуемых металлов.

Керченский пролив подвержен существенному влиянию как природно-климатических, так и антропогенных факторов (интенсивные транспортные потоки, дноуглубление). При этом для пролива характерны вдольпроливные течения, направление которых меняется вплоть до противоположного в зависимости от преобладающего направления и скорости ветра. Специфика исследуемой акватории нашла отражение в общем характере пространственного распределения исследуемых тяжелых металлов в донных отложениях пролива.

Содержание $C_{орг}$ в донных отложениях части пролива, прилегающей к Керченскому полуострову, в современный период колеблется от 0.12 до 3.35 мас. % при среднем значении 1.25 мас. % (см. табл. 2) [9].

Пространственное распределение никеля, цинка и хрома в зависимости от содержания органического углерода в донных отложениях Керченского пролива представлено на рис. 4.

Из рис. 4 следует, что пространственное распределение Zn, Ni, Cr в акватории пролива соответствует распределению органического вещества с образованием максимумов в предпроливной зоне Азовского моря и в прибрежной

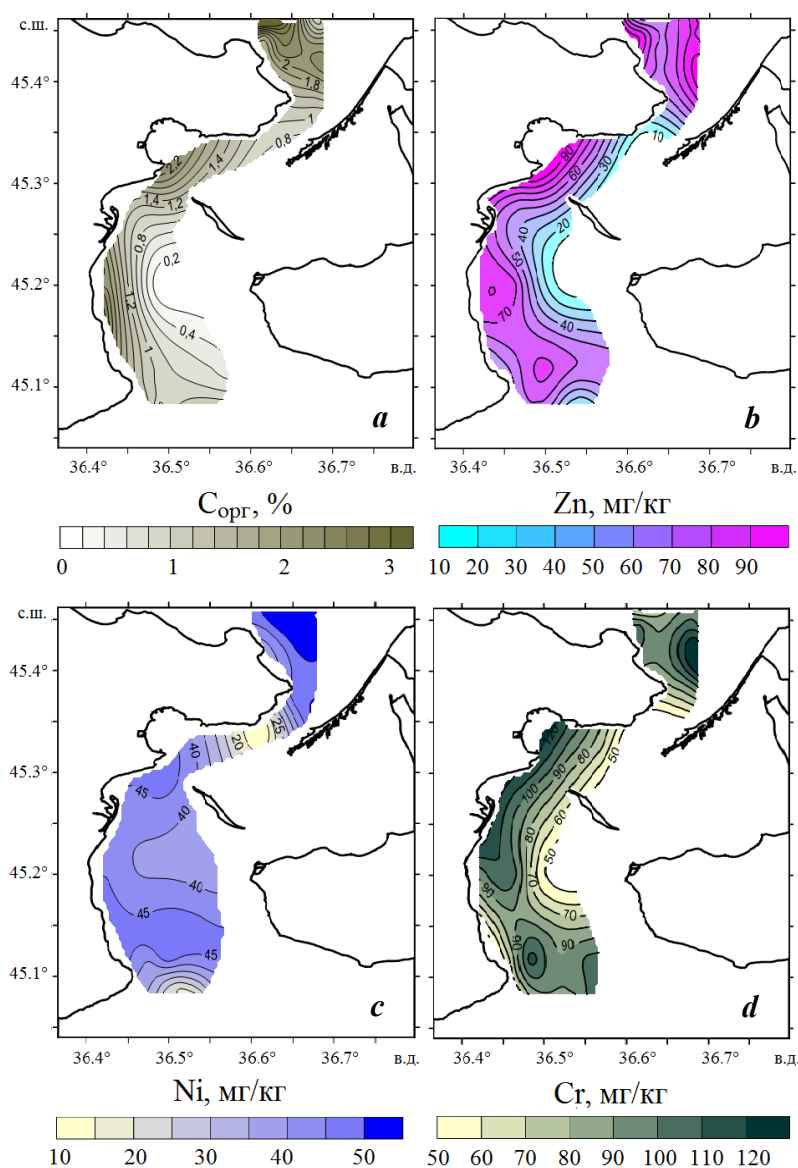


Рис. 4. Пространственное распределение органического углерода (a), цинка (b), никеля (c), хрома (d) в донных отложениях Керченского пролива

Fig. 4. Spatial distribution of organic carbon (a), zinc (b), nickel (c) and chrome (d) in the bottom sediments of the Kerch Strait

Таблица 3. Накопление микроэлементов (мг/кг) в донных отложениях Каламитского и Феодосийского заливов, Керченского пролива по отношению к геохимическому фону

Table 3. Microelement accumulation level (mg/kg) in the bottom sediments of Kalamita Bay, Feodosiya Bay and the Kerch Strait against the geochemical background

Элемент / Elements	Содержание / Content			Кларки по А. П. Виноградову ⁶⁾ / Clarks according to A.P. Vinogradov	Среднее содержание в донных отложениях шельфа [8] / Average content in shelf bottom sediments
	Каламитский залив (2011, 2012 гг.) / Kalamita Bay (2011, 2012)	Феодосийский залив (2006 г.) / Feodosiya Bay (2006)	Керченский пролив (2007, 2008 гг.) / Kerch Strait (2007, 2008)		
Zn	4-48	50-412	25-78	83	60
Ni	10-32	34-54	10-50	58	34
Cr	48-90	87-124	43-147	83	45

части пролива. При этом высокие значения коэффициентов корреляции содержания металлов с содержанием органического вещества донных отложений позволяют предположить, что эти загрязняющие вещества накапливаются в донных отложениях Керченского пролива.

Уровни накопления тяжелых металлов Zn, Ni, Cr в донных отложениях акваторий с интенсивным водообменом по отношению к геохимическому фону представлены в табл. 3.

Из данных, представленных в табл. 3, видно, что концентрации Zn и Ni в донных отложениях Каламитского залива ниже, чем в осадках Феодосийского залива, Керченского пролива и фоновых районов черноморского шельфа [7]. При этом в Каламитском заливе, как акватории с низким содержанием органического вещества в донных отложениях, превышение геохимического фона наблюдается только для хрома вследствие ощутимой корреляции содержания металла с содержанием $C_{орг}$ (0.7) (см. табл. 1).

Показано, что в донных отложениях районов с повышенным содержанием органического углерода (Феодосийский залив и Керченский пролив) характерным является превышение геохимического фона таких металлов, как цинк и хром.

Отмечено, что геохимический фон для никеля не превышен ни в одной из исследуемых акваторий (табл. 3). При этом, несмотря на превышение геохимического фона для хрома в Феодосийском заливе, коэффициент корреляции содержания этого металла с содержанием органического вещества довольно низкий ($r = 0.3$) (табл. 1). Возможно,

что, кроме органического вещества, накоплению исследуемых металлов способствуют другие компоненты донных осадков, которые мы в этой работе не рассматриваем.

Выводы

Анализ массива натуральных данных позволил оценить пространственную неоднородность в распределении Zn, Ni, Cr в донных отложениях Каламитского и Феодосийского заливов, Керченского пролива с учетом уровней содержания органического вещества и рассчитанных коэффициентов корреляции содержания металлов с содержанием $C_{орг}$.

Причиной высоких значений этих коэффициентов корреляции для акваторий с интенсивным водообменом является способность исследуемых металлов образовывать стойкие соединения с органическими лигандами.

Пространственная неоднородность распределения органического вещества определяется гидродинамическим режимом рассмотренных акваторий и его интенсивностью. Такая неоднородность распределения влияет также на особенности поведения исследуемых металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Органическое вещество и гранулометрический состав современных донных отложений Балаклавской бухты (Черное море) / Н. А. Орехова [и др.] // Морской гидрофизический журнал. 2018. Т. 34, № 6. С. 523–533. EDN VNVPHL. doi:10.22449/0233-7584-2018-6-523-533
2. Геохимические характеристики донных отложений акватории Каламитского залива Черного моря / К. И. Гуров [и др.] // Морской гидрофизический журнал. 2014. № 5. С. 69–80. EDN TECAXV.
3. *Котельянец Е. А., Коновалов С. К.* Распределение тяжелых металлов в донных отложениях Феодосийского залива // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. Севастополь : ЭКОСИ-Гидрофизика, 2008. Вып. 17. С. 171–175.
4. *Котельянец Е. А., Коновалов С. К.* Тяжелые металлы в донных отложениях Керченского пролива // Морской гидрофизический журнал. 2012. № 4. С. 50–60.
5. *Шигабаева Г. Н., Ахтырская Е. О.* Корреляционный анализ содержания тяжелых металлов в донных отложениях // Известия МГТУ «МАМИ». 2014. Т. 3, № 2. С. 55–59. EDN SXGOAD.
6. Оценка загрязнения Керченского пролива и прилегающей акватории Черного моря по данным натуральных измерений 2019–2020 гг. / П. О. Завьялов [и др.] // Океанология. 2022. Т. 62, № 2. С. 194–203. EDN YNPEHI. doi:10.31857/S0030157422020174
7. *Котельянец Е. А.* Особенности накопления макро- и микроэлементов в донных отложениях прибрежных акваторий Крыма (Черное море) с различной интенсивностью водообмена по данным РФА // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. 2021. № 2. С. 106–120. EDN EZYRRW. doi:10.22449/2413-5577-2021-2-106-120
8. Геоэкология Черноморского шельфа Украины / В. А. Емельянов [и др.]. Киев : Академперіодика, 2004. 296 с.
9. Органический углерод и карбонатность современных донных отложений Керченского пролива / Е. И. Овсяный [и др.] // Геохимия. 2015. № 12. С. 1120–1131. EDN UVEMQL. doi:10.7868/S0016752515120079

Поступила 16.12.2022 г.; одобрена после рецензирования 21.01.2023 г.;
принята к публикации 01.02.2023 г.; опубликована 24.03.2023 г.

Об авторах:

Совга Елена Евгеньевна, ведущий научный сотрудник, Морской гидрофизический институт РАН (299011, Россия, Севастополь, ул. Капитанская, 2), доктор географических наук, **ORCID ID: 0000-0002-0670-4573**, **SPIN-код: 8675-2443**, **ResearcherID: A-9774-2018**, *esovga@mhi-ras.ru*

Котельянец Екатерина Александровна, младший научный сотрудник, Морской гидрофизический институт РАН (299011, Россия, Севастополь, ул. Капитанская, 2), **ResearcherID: AAA-8699-2019**, *plistus@mail.ru*

Заявленный вклад авторов:

Совга Елена Евгеньевна – формулировка и постановка задачи, критический анализ и доработка текста

Котельянец Екатерина Александровна – отбор проб, определение исследуемых микроэлементов, качественный и количественный анализ результатов, подготовка графических материалов, формулировка задачи

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.