

Влияние седиментационных процессов на динамику содержания соединений кадмия в воде и донных отложениях Азовского моря в 1991–2020 годах

М. В. Буфетова

*Российский государственный геологоразведочный университет
имени Серго Орджоникидзе (МГРИ), Москва, Россия
e-mail: mbufetova@mail.ru*

Аннотация

Кадмий – высокотоксичный металл, активно мигрирующий в системе вода – взвешенные наносы – донные отложения. Цель работы – изучить его содержание в воде и донных отложениях Азовского моря в 1991–2020 гг. и оценить процесс седиментационного самоочищения вод. Данные о распределении кадмия показали, что в воде Таганрогского залива и открытой части моря наблюдалось медленное снижение его концентрации с 1991 по 2009 г. и увеличение в 2010–2016 гг. Концентрация кадмия в воде Азовского моря не превышала предельно допустимую концентрацию (10 мкг/л) для морских вод объектов рыбохозяйственного назначения. Уровень загрязнения донных осадков кадмием в работе оценивался путем сравнения с критериями экологической оценки загрязненности грунтов по «голландским листам». Содержание кадмия в донных осадках до 2010 г. снижалось, после чего было отмечено его увеличение и в открытой части моря, и в Таганрогском заливе. Содержание кадмия превышало значение кларка этого металла на протяжении всего периода исследования. Элиминация кадмия из вод открытой части моря составляла 0.9–6.0 т/год, из вод Таганрогского залива – 0.5–2.4 т/год. Данные оценки потоков кадмия в донные отложения могут характеризовать седиментационное самоочищение вод. Период седиментационного оборота кадмия в открытой части моря и Таганрогском заливе при различных его концентрациях в воде за исследуемый период в среднем составлял 70 и 13.7 лет соответственно с учетом различий в объеме исследуемых акваторий. Зависимость коэффициента накопления кадмия донными отложениями от его концентрации в воде показала, что повышенная интенсивность седиментационного самоочищения вод при низких концентрациях кадмия в воде обеспечивалась высокой концентрирующей способностью донных отложений, связанной с их гранулометрическим составом. В Азовском море глинисто-илистые осадки (фракция 0.01 мм) составляют более 70 %. С увеличением степени загрязнения вод кадмием коэффициент накопления уменьшался и, соответственно, снижался вклад седиментационных процессов в самоочищение вод. Ассимиляционная способность донных отложений в отношении Cd составила в открытой части Азовского моря 3.8 т/год, а в Таганрогском заливе – 0.7 т/год.

© Буфетова М. В., 2024



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

Ключевые слова: Азовское море, кадмий, загрязнение воды, донные отложения, коэффициент накопления, самоочищение водоемов, ассимиляционная емкость

Благодарности: автор благодарит филиал «Азовморинформцентр» ФГБВУ «Центр-регионводхоз» за предоставленные данные и рецензентов за полезные замечания.

Для цитирования: Буфетова М. В. Влияние седиментационных процессов на динамику содержания соединений кадмия в воде и донных отложениях Азовского моря в 1991–2020 годах // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. 2024. № 2. С. 122–136. EDN RRZLMA.

Influence of Sedimentation Processes on the Dynamics of Cadmium Compounds in Water and Bottom Sediments of the Sea of Azov in 1991–2020

M. V. Bufetova

*Sergo Ordzhonikidze Russian State Geological Exploration University (MGRI),
Moscow, Russia
e-mail: mbufetova@mail.ru*

Abstract

Cadmium is a highly toxic metal actively migrating in the system water–suspended sediments–bottom sediments. The paper aims to study the Cd content in the water and bottom sediments of the Sea of Azov in 1991–2020 and to evaluate the process of sedimentation self-purification of waters. The data on Cd distribution showed that from 1991 to 2009 its concentration decreased slowly in the water of the open part of the sea and in Taganrog Bay with an increase in 2010–2016. Cd concentration in the Sea of Azov water did not exceed the maximum permissible concentration (10 µg/L) for marine waters of fisheries. Levels of Cd contamination in bottom sediments were assessed by comparison with the soil contamination criteria according to the *Dutch List*. The Cd content in the bottom sediments had been decreasing until 2010 followed by its increase in the open sea and in Taganrog Bay. The Cd content exceeded its clark value throughout the study period. Cd elimination from the waters of the open sea was 0.9–6.0 tons/year, that from the waters of Taganrog Bay was 0.5–2.4 tons/year. These estimates of Cd fluxes into the bottom sediments can characterize sedimentation self-purification of waters. The period of sedimentation turnover of Cd in the open sea and Taganrog Bay at different Cd concentrations in water during the study period averaged 70 and 13.7 years, respectively, taking into account the differences in the volume of the studied water areas. Dependence of the coefficient of Cd accumulation by bottom sediments on its concentration in water showed that the increased intensity of sedimentation self-purification of waters at low Cd concentrations in water was provided by high concentrating ability of the bottom sediments associated with their granulometric composition. In the Sea of Azov, clay and silt sediments (fraction 0.01 mm) make up over 70 %. With increasing degree of Cd contamination of waters, the accumulation coefficient value decreased and accordingly the contribution of sedimentation processes to water self-purification decreased. The assimilation capacity of the bottom sediments with respect to Cd amounted to 3.8 t/year in the open Sea of Azov and 0.7 t/year in Taganrog Bay.

Keywords: Sea of Azov, cadmium, water pollution, bottom sediments, accumulation coefficient, water body self-purification, assimilation capacity

Acknowledgements: The author is grateful to *Azovmorinformtsentr*, a branch of *Zentr-regionvodkhoz*, for the provided data, and to the reviewers for their useful comments.

For citation: Bufetova, M.V., 2024. Influence of Sedimentation Processes on the Dynamics of Cadmium Compounds in Water and Bottom Sediments of the Sea of Azov in 1991–2020. *Ecological Safety of Coastal and Shelf Zones of Sea*, (2), pp. 122–136.

Введение

Азовское море представляет почти изолированный шельфовый водоем, окруженный плодородной степью. Ограниченные размеры, малые глубины, четко выраженная континентальность климата со свойственным ему неравномерным увлажнением в совокупности формируют уникальную термохалинную структуру вод и обуславливают богатую биологическую продуктивность бассейна [1]. Азовское море имеет значимый экономический и рекреационный потенциал, обладает статусом рыбохозяйственного водоема высшей категории, поэтому исследование загрязнения этого водного объекта представляется актуальной задачей.

К числу наиболее значимых в экологическом отношении загрязняющих веществ, поступающих в акваторию Азовского моря, относятся тяжелые металлы. Одним из приоритетных металлов для экологического мониторинга акватории моря является кадмий, который отнесен ко 2-му классу опасности («высокоопасные») и имеет токсикологический лимитирующий показатель вредности¹⁾. Отличительной чертой кадмия является высокая биохимическая и физиологическая активность, способность не только аккумулироваться в различных средах, растениях и живых организмах, но и распространяться по пищевым цепям. В работе [2] показано, что кадмий активно аккумулируется гидробионтами даже при низких концентрациях этого элемента в воде. Накапливаясь в организмах, он может вызывать морфологические, физиологические и биохимические нарушения у водных организмов [3].

Кадмий расположен в одной группе периодической системы с цинком и ртутью, занимая промежуточное место между ними, по этой причине он по ряду химических свойств сходен с этими элементами [4]. Кадмий является относительно редким и рассеянным элементом, в природе концентрируется в минералах цинка [5]. В окружающей среде кадмий присутствует в виде свободных гидрат-ионов и в комплексных соединениях с неорганическими лигандами (в таких формах, как комплексы хлоридов, карбонатов, сульфидов и гидроксидов) и органическими лигандами (фульво-, amino- и нуклеиновые кислоты) [6]. На сегодняшний день загрязнение природных экосистем кадмием остается одной из серьезных экологических проблем во всем мире [7]. Всего воды Мирового океана содержат примерно 140 млн т кадмия при средней его концентрации 0.1 мкг/л [5].

Содержание кадмия в воде и донных отложениях Азовского моря и его бассейна изучали многие исследователи. Наиболее значительные результаты можно найти в работах [8–12]. Хотелось бы отметить, что в массиве литературных

¹⁾ Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения : приказ Министерства сельского хозяйства Российской Федерации от 13 декабря 2016 г. № 552. URL: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001201701160006> (дата обращения: 02.01.2024).

данных о концентрации кадмия в компонентах экосистемы Азовского моря имеются значительные разрывы во временном ряде наблюдений. Наиболее подробные данные о содержании кадмия в воде и донных отложениях Азовского моря в период с 1986 по 2006 г. представлены в монографии [9], Таганрогского залива с 2002 по 2011 г. – в работах [13, 14]. В литературе встречаются отрывочные данные по некоторым последующим годам, например о содержании кадмия в воде и донных отложениях Темрюкско-Ахтарского района Азовского моря в пределах лицензионного участка ООО «НК «ПРИАЗОВНЕФТЬ» в 2013 г. [15], в дельте Дона в 2012–2014 гг. [16]. В исследовании [17] приведены общие тенденции загрязнения Азовского моря тяжелыми металлами с 1986 по 2017 г. Большой интерес в работе [12] представляет информация о содержании в воде и донных отложениях тяжелых металлов, в том числе и кадмия, в растворенной и взвешенной формах. В работе [12] также отмечалось, что наряду с физико-химическими и биохимическими факторами на распределение концентрации кадмия определенное влияние может оказывать гидрометеорологическая обстановка. Она играет важную роль для экосистемы Азовского моря ввиду его мелководности и склонности к ресуспензированию верхнего слоя донных отложений. В статье [18] исследовано распределение концентраций валового кадмия, а также растворенной и взвешенной форм его миграции по континууму эстуарий р. Миус – Таганрогский залив Азовского моря, в пределах которого расположены две барьерные зоны: зона смешения вод р. Миус с водами Миусского лимана и зона смешения вод лимана с водами Таганрогского залива.

При изучении литературных источников нами фиксировались расхождения в данных о концентрации кадмия в воде или донных отложениях моря в один и тот же период, что, возможно, обусловлено применением различных методов отбора и подготовки проб. Для выявления и описания характерных тенденций изменения загрязнения кадмием Азовского моря во времени нам необходим был динамический ряд, т. е. ряд однородных статистических значений, показывающий изменение какого-либо явления во времени. В нашем случае необходимы были данные, полученные с одних и тех же наблюдательных станций на протяжении нескольких лет в одни и те же сезоны с применением стандартных методов отбора и анализа проб. Таким динамическим рядом послужил массив данных о концентрации Cd в воде и донных отложениях Азовского моря в период с 2010 по 2020 г., предоставленный автору филиалом «Азовмор-информцентр» ФГБВУ «Центррегионводхоз» в рамках сотрудничества с кафедрой экологии и природопользования Российского государственного геологоразведочного университета имени Серго Орджоникидзе (МГРИ).

Как известно, установление предельно допустимых концентраций (ПДК) тех или иных металлов в России, как и в западных странах (*Guideline concentration for aquatic life, GL*), основывается на экспериментальных работах в аквариумах с тест-объектами. Эксперименты проводятся по принципу «один металл – организмы одного вида» (возможно 2–3 тест-объекта). Экспериментальные работы с определением токсичных свойств элементов на тест-объектах (водных организмах) дают информацию об относительной опасности элементов в сопоставлении друг с другом. Однако параметры эксперимента и используемые тест-организмы имеют мало общего с природными условиями и популяциями. Нормирование осуществляется путем сопоставления измеренных

концентраций отдельных металлов в водном объекте с данными, полученными в эксперименте на тест-объектах [19]. В России эти данные приведены в приказе Министерства сельского хозяйства РФ¹⁾. ПДК не учитывают свойства вод и чувствительность организмов, используются для оценки качества всех типов вод от арктических регионов с крайне низкой минерализацией до степных районов, где воды содержат большие концентрации солей [8, с. 676]. Поэтому в последнее время в дополнение к ПДК стали разрабатываться биогеохимические критерии нормирования потоков предельно допустимого загрязнения вод [20, 21], базирующиеся на теоретических и эмпирических оценках способности морской среды к самоочищению. Использование этих критериев позволяет управлять качеством морской среды в соответствии с задачами устойчивого развития регионов путем нормирования предельно допустимого объема потоков химических веществ и их соединений в акватории [22].

Цель работы заключалась в изучении содержания кадмия в воде и в донных отложениях Таганрогского залива и центральной части Азовского моря за 1991–2020 гг. и определении масштаба времени протекания процессов седиментационного самоочищения вод от кадмия.

При этом решались следующие задачи:

- 1) проследить динамику загрязнения воды и донных отложений Таганрогского залива и открытой части Азовского моря (собственно моря) кадмием;
- 2) изучить зависимость концентрации кадмия в донных отложениях от его концентрации в воде с использованием коэффициента накопления;
- 3) оценить потоки депонирования кадмия из воды в донные отложения;
- 4) определить период седиментационного оборота кадмия в водной среде;
- 5) рассчитать ассимиляционную емкость донных осадков в отношении кадмия.

Данное исследование продолжает серию работ, начатых статьей [22].

Материалы и методы

ПДК¹⁾ кадмия для морских вод объектов рыбохозяйственного назначения составляет 10 мкг/л. Для донных отложений морских акваторий нет нормативно закрепленных ПДК тяжелых металлов. Поэтому для оценки загрязнения донных осадков возможно сравнение либо с природным кларком металлов в земной коре, либо с допустимыми уровнями концентраций по так называемым голландским листам (*Dutch List*)²⁾. Кларки верхней части континентальной земной коры, предложенные разными авторами, существенно различаются для отдельных элементов. Количественной мерой различий служит геохимический диапазон содержания химического элемента, рассчитываемый как отношение между максимальным и минимальным значениями кларка этого элемента. Так, в качестве кларка кадмия целесообразно использовать оценку Р. Л. Рудник – 0.09 мкг/г [24, 25]. Сравнение концентрации тяжелых металлов с «голландскими листами»

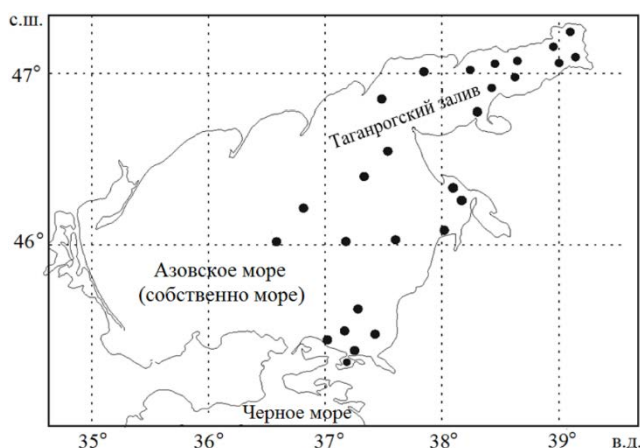
²⁾ Dutch Target and Intervention Values (2000) (the New Dutch List) : Circular on Target Values and Intervention Values for Soil Remediation / Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer. Annexes A: Target Values, Soil Remediation Intervention Values and Indicative Levels for Serious Contamination. P. 8. URL: <https://www.yumpu.com/en/document/read/44815398/dutchtarget-and-intervention-values-2000-esdat/13> (дата обращения: 20.05.2024).

общепринято в геохимической и гидрохимической практике и проводится в соответствии с рекомендациями СП11-102-97. Допустимая концентрация кадмия в донных отложениях по «голландским листам» составляет 0.8 мкг/г сухой массы.

Пробы воды для анализа отбирались пробоотборной системой ПЭ-1220 согласно ГОСТ 31861-2012 и РД 52.24.309-2016 с поверхностного горизонта в 32 точках (рис. 1). Исследования проводились в центральной и восточной частях Азовского моря и в Таганрогском заливе. Пробы воды отбирались весной (март – апрель), летом (июнь – июль), осенью (сентябрь – октябрь) и зимой (декабрь). Заборные работы выполнялись по стандартным методикам. Химический анализ проб воды на содержание кадмия производился в соответствии с методикой ПНД Ф 14.1:2:4.140-98, нижний предел чувствительности – 0.00001 мг/дм³.

Пробы донных отложений для анализа отбирались на тех же станциях, что и пробы воды, при помощи пробоотборника-дночерпателя ДЧ-0.034 согласно ГОСТ 17.1.5.01-80 в поверхностном слое грунтов (0–2 см). Пробы донных отложений отбирались ежегодно в летний период. Химический анализ проб донных осадков на содержание кадмия производился в соответствии с методикой М-МВИ-80-2008, нижний предел чувствительности кадмия составил 0.00005 мг/г. Содержание кадмия в воде и в донных отложениях было измерено прибором ААС КВАНТ-Z-ЭТА. Ошибка определения кадмия в воде не превышала 15 %, в донных осадках – 10 %. В каждой точке также измерялись температура воды, соленость, показатели рН и растворенного кислорода.

Для определения межгодовых трендов дополнительно были использованы ретроспективные данные о содержании кадмия в воде и донных отложениях Азовского моря в 1991–2006 гг. [9]. В работе [9] исследования проводились по ФР.1.31.2005.01514 – данная методика предшествовала методике ПНД Ф 14.1:2:4.140-98, по которой были определены концентрации кадмия филиалом «Азовморинформцентр» ФГБВУ «Центррегионводхоз». С учетом этого данные из монографии [9] были использованы в нашей работе для сравнения.



Р и с . 1 . Схема отбора проб воды и донных отложений в 2010–2020 гг.

Fig . 1 . Map of sampling of water and bottom sediments in 2010–2020

Параметры районов исследования

Parameters of the studied areas

Район / Area	Площадь, км ² [26] / Total area, km ² [26]	Объем, км ³ [26] / Volume, km ³ [26]	Средняя глубина, м [26] / Average depth, m [26]	Средняя удельная скорость осадкона- копления ³⁾ , г/м ² /год / Average rate of sedi- mentation ³⁾ , g/m ² /year
Таганрогский залив / Taganrog Bay	5600	25	4.9	700
Открытая часть моря / Open part of the sea	33400	231	7.0	300

Математическая обработка аналитических данных проводилась с помощью стандартного пакета *Excel*. В настоящей работе исследования велись при среднегодовом осреднении параметров.

Для работы в Азовском море были выделены два района: Таганрогский залив и открытая акватория Азовского моря (собственно море), что связано с их морфометрическими и гидрологическими особенностями (таблица).

Основные результаты

В Азовское море кадмий поступает как из природных, так и из антропогенных источников, например таких, как атмосферные осадки, речной сток, абразия берегов с поступлением терригенного материала, интенсификация судоходства, строительство новых и реконструкция существующих портов, сточные воды населенных пунктов, расположенных на побережье, дампинг загрязненных донных отложений портовых акваторий и подходных каналов, сбросы буровых растворов и шламов при бурении нефтегазовых скважин. Кадмий содержится в мазуте и дизельном топливе (и освобождается при его сжигании), его используют в качестве присадки к сплавам, при нанесении гальванических покрытий (кадмирование неблагородных металлов), для получения кадмиевых пигментов, нужных при производстве лаков, эмалей и керамики, в качестве стабилизатора для пластмасс (например, поливинилхлорида) в электрических батареях и т. д. В результате кадмий на данных производствах входит в состав выбросов в атмосферный воздух и сбросов сточных вод и может попадать в экосистему моря.

На побережье Азовского моря находятся крупные промышленные предприятия, которые по своим производственным циклам могут быть потенциальными источниками поступления кадмия в море, к ним можно отнести: Таганрогский металлургический завод (АО «ТАГМЕТ»), Таганрогский котлостроительный

³⁾ Сорокина В. В. Особенности терригенного осадконакопления в Азовском море во второй половине XX века : дис. ... канд. геогр. наук : 25.00.28. Ростов-на-Дону : Ростовский государственный университет, 2006. 216 с.

завод (ПАО ТКЗ «Красный котельщик»), АО «Таганрогский морской торговый порт», ОАО «Ейский морской порт», АО «Азовская судостроительная верфь» (г. Азов), Metallургический комбинат «Азовсталь» (г. Мариуполь), ПАО «Азовмаш» (г. Мариуполь), ООО «ММК им. Ильича» (г. Мариуполь), ООО «Темрюкский судоремонтный завод» (г. Темрюк), ОАО «Газпром нефть» (г. Приморско-Ахтарск), Морской порт Керчь. Необходимо также отметить, что на акватории Азовского моря действует 14 свалок грунта, 9 из которых расположены в Таганрогском заливе и могут являться источником загрязнения кадмием.

По результатам рассмотрения характеристик распределения концентрации кадмия в воде (C_v) открытой части Азовского моря были зарегистрированы две фазы загрязнения вод (рис. 2, *a*): с 1991 по 2009 г. период низкого их загрязнения до 5 % уровня от ПДК, и с 2010 г. – относительно более высокого уровня, хотя во всех случаях значение C_v кадмия не превышало ПДК. Наибольшие концентрации за весь период наблюдений отмечены летом 2010 г. в Керченском проливе (8.2 мкг/л), летом 2012 г. в центральной части моря (7.1–9.2 мкг/л) и весной 2014 г. в районе косы Долгой (до 9.7 мкг/л). В 2019–2020 гг. содержание кадмия в воде во всех районах моря было низким и находилось в диапазоне 0.1–3.1 мкг/л. Материалы об изменении характеристик распределения кадмия в Таганрогском заливе свидетельствовали, что его концентрация в воде была минимальной с 1991 по 2009 г. – до 5 % от ПДК, далее с 2010 по 2014 г. отмечалось ее увеличение (до 30 % от ПДК), а после 2017 г. снижение.

Одним из наиболее значимых факторов, обуславливающих способность донных отложений концентрировать и удерживать микроэлементы, является гранулометрический состав. Металлы хорошо аккумулируются тонкодисперсной фракцией осадков с размером частиц менее 0.05 мм. Господствующее положение в Азовском море занимают глинисто-илистые осадки (фракция 0.01 мм составляет более 70 %). Они распространены в основном в центральной части моря, а также локально накапливаются во впадинах лиманов и заливов, в вытянутых ложбинах между банками. Характерный узкий ареал илов выстилает дно осевой ложбины Таганрогского залива на глубине 5–10 м. Все илистые осадки высокоорганические. Характерное явление седиментогенеза Азовского моря – смешанный тип донных отложений. Их отличительная черта – смесь в близких пропорциях (от 25 до 40 %) фракций ила, алевролита 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 подводном береговом склоне 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 наполнителем [27, с. 90–91].

Средняя концентрация кадмия в донных осадках ($C_{до}$) открытой части моря варьировала в пределах от 20 до 85 % от допустимой концентрации по «голландским листам» (рис. 2, *b*). Тем не менее ежегодно, в основном в летний период, в нескольких пробах фиксировали достижение или превышение допустимой концентрации кадмия. Так, допустимая концентрация в районе порта «Кавказ» в 2011 г. составила 0.8 мкг/г, а в 2012 г. – 1.1 мкг/г, в районе косы Тузла

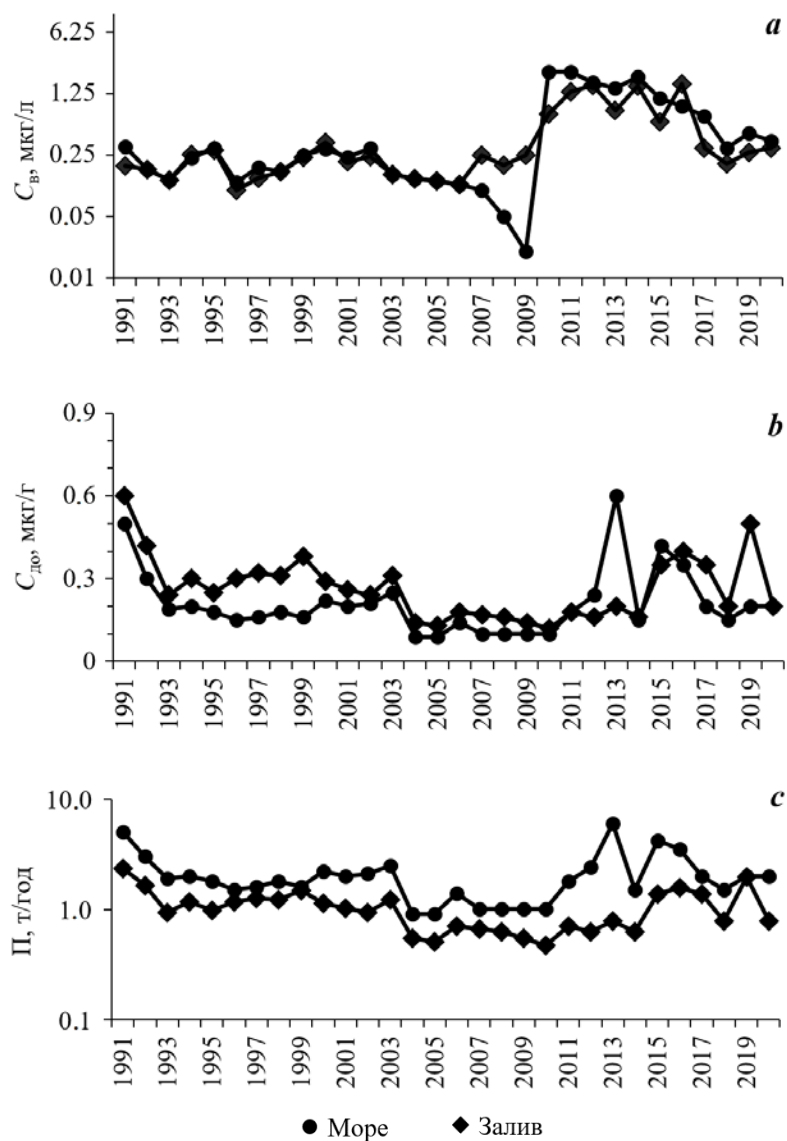
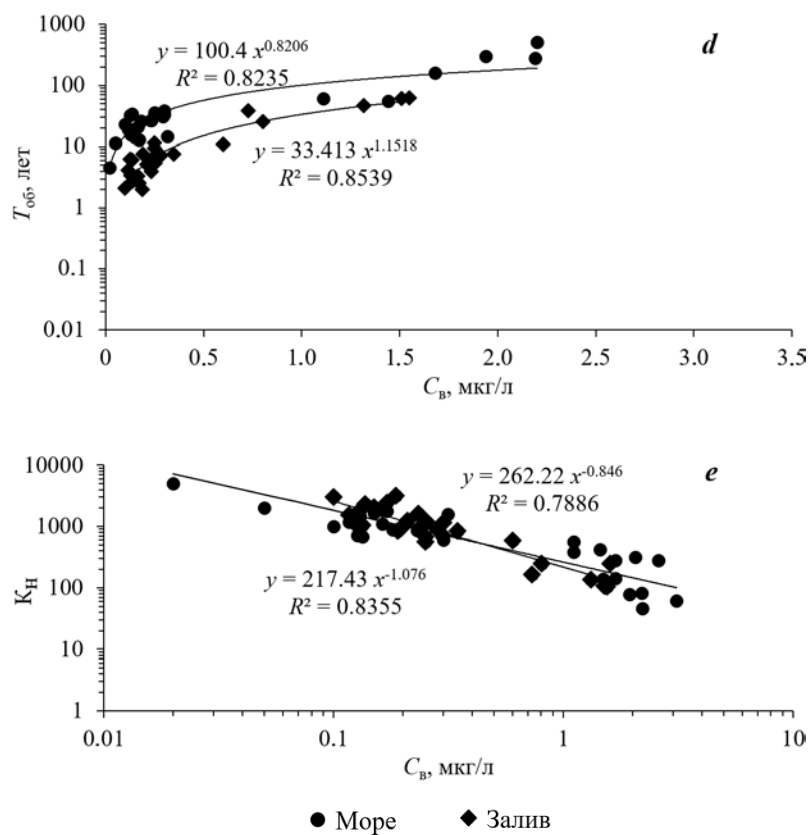


Рис. 2. Характеристики распределения кадмия в открытой части моря и Таганрогском заливе: концентрация в воде, $\mu\text{г/л}$ (a), и в поверхностном слое донных отложений, $\mu\text{г/г}$ сухой массы (b); поток депонирования кадмия в толще донных осадков, т/год (c); период седиментационного оборота кадмия в воде, лет (d); зависимость коэффициента накопления кадмия донными отложениями от его концентрации в воде (e)

Fig. 2. Characteristics of cadmium distribution in the open sea and Taganrog Bay: concentration in water, $\mu\text{g/L}$, (a) and in the surface layer of bottom sediments, $\mu\text{g/g}$ dry weight (b); cadmium deposition flux in the bottom sediment column, t/year (c); sedimentation turnover period of cadmium in water, years (d); dependence of the coefficient of cadmium accumulation by bottom sediments on its concentration in water (e)



Р и с . 2 . Продолжение

Fig. 2. Continued

в 2018 г. – 3.1 мкг/г, в 2019 г. – 0.9 мкг/г, в 2013 г. в районе косы Долгой (Железинская балка) – 1.1 мкг/г, в Кубано-Ахтарском районе – до 1.5 мкг/г. В донных отложениях Таганрогского залива концентрация кадмия за весь период наблюдений варьировала от 0.05 до 1.10 мкг/г. Максимальные значения, превышающие допустимую концентрацию, зафиксированы в илистых отложениях центральной части залива в 2016 г. (1.3 мкг/г) и в 2019 г. (Миусский лиман – 0.9 мкг/г), в 2017 г. и в 2019 г. в восточной части залива (0.9 и 1.0 мкг/г соответственно), в 2019 г. в районе порта Таганрог (1.1 мкг/г). Если оценивать содержание кадмия в донных отложениях Азовского моря по его кларку, то наблюдается повсеместное превышение значения кларка этого металла на протяжении всего периода исследования.

Повышенные концентрации кадмия в некоторых пробах донных отложениях можно объяснить как антропогенным влиянием, так и изменением физико-химической обстановки и динамики водных масс. Как известно, подвижность металлов изменяется в результате физико-химических процессов – адсорбции, осаждения и фильтрации, формирования геохимических (комплексобразование и осаждение) и биологических барьеров. Исследования многих загрязненных природных систем показали, что адсорбция/десорбция – один из наиболее значимых геохимических процессов, влияющих на миграцию неорганических

загрязнителей. Сорбция кадмия в значительной степени зависит от состава раствора в равновесии вода – порода. При изучении факторов, влияющих на процесс распределения кадмия в системе вода – порода, особое внимание уделяется водородному показателю, значения которого в Азовском море в период наблюдений находились в диапазоне 6.5–9.3. Водородный показатель – один из определяющих параметров адсорбции кадмия, которая приблизительно удваивается при каждом увеличении рН на 0.5 единицы в интервале рН от 4 до 7 [28]. И наоборот, при снижении значений рН кадмий, связанный со взвесью или с донными отложениями, может экстрагироваться и возвращаться в воду [18]. Исследования показывают, что в результате седиментации мелкодисперсных взвесей удаление адсорбирующихся веществ из воды происходит значительно более высокими темпами по сравнению с их химической деструкцией.

На поведение кадмия может также влиять количество O_2 и окислительно-восстановительный показатель (Eh). Если при анаэробных условиях (Eh = –150 мВ) из донных отложений в поровый раствор может перейти только около 2 % Cd, а в умеренно восстановительных условиях (Eh = +50 мВ) – около 20 %, то при окислительных условиях (Eh = +500 мВ) в поровый раствор переходит уже около 64 % данного металла [29]. Таким образом, в одном и том же месте моря при смене анаэробных условий донных отложений на аэробные концентрации Cd в воде и донном осадке могут существенно изменяться. В условиях насыщения вод кислородом вследствие фотосинтеза и активной аэрации вод происходит вывод кадмия в составе обладающих высокими сорбционными свойствами оксидов и гидроксидов железа и марганца, которые в слабощелочной обстановке (рН > 8) осаждаются на поверхность донных отложений, повышая таким образом содержание кадмия [18].

Для оценки потоков (П) ежегодного депонирования кадмия в донные осадки использовалось выражение [30]

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

где $C_{до}$ – концентрация металла в поверхностном слое донных отложений, мкг/г; S – площадь рассматриваемой акватории, км²; v_{sed} – удельная скорость осадко-накопления, г/м²/год.

Результаты расчетов по формуле (1) потоков поступления кадмия в донные осадки Таганрогского залива, собственно моря представлены на рис. 2, с. Элиминация кадмия из вод открытой части Азовского моря находилась в пределах 0.9–6.0 т/год, его депонирование в донных осадках Таганрогского залива составляло от 0.5 до 2.4 т/год. Данные оценки потоков депонирования кадмия в донных отложениях могут характеризовать седиментационное самоочищение вод от этого металла.

Период седиментационного оборота тяжелого металла в водной среде (T , лет), равный отношению его пула в воде к потоку депонирования в донные отложения, отражает масштабы времени протекания процессов седиментационного самоочищения вод [20]:

$$T = C_b \cdot S \cdot h_{cp} / П \quad \text{или} \quad T = C_b \cdot V / П, \quad (2)$$

где S , V , h_{cp} и C_b – площадь, км², объем, км³, средняя глубина, м, и концентрация тяжелого металла, мкг/л, соответственно в воде анализируемой акватории.

Период седиментационного оборота кадмия, рассчитанный по формуле (2), в открытой части моря и в Таганрогском заливе при различных его концентрациях в воде за исследуемый период в среднем составил 70 и 13.7 лет соответственно (рис. 2, *d*). В целом процесс седиментационного оборота сложен и многообразен: прежде чем перейти в донные отложения, некоторые химические элементы и их соединения до 30–40 раз переходят из одной формы в другую [31].

Исследование тренда изменения коэффициента накопления кадмия донными отложениями ($K_n = C_{до}/C_в$) в зависимости от его концентрации в воде показало, что эта зависимость с высокой степенью статистической достоверности (коэффициент детерминации R^2 равен 0.83 в Таганрогском заливе и 0.78 – в собственно море) ложится на прямую линию на графике с логарифмическими масштабами по осям ординат (рис. 2, *e*).

Представленные на рис. 2, *e* материалы свидетельствовали, что повышенная интенсивность седиментационного самоочищения вод при низких концентрациях кадмия в воде обеспечивалась достаточно высокой (при $K_n > n \cdot 10^3$ единиц) концентрирующей способностью донных отложений. С увеличением степени загрязнения вод кадмием величина K_n снижалась и, соответственно, уменьшался вклад седиментационных процессов в самоочищение вод.

Полученные материалы позволяют оценить ассимиляционную емкость донных осадков в отношении кадмия. Используя методику расчета, представленную в работе [31], получили, что ассимиляционная способность донных отложений в отношении кадмия составляет в открытой части Азовского моря 3.8 т/год, а в Таганрогском заливе – 0.7 т/год.

Выводы

В исследуемый период концентрация кадмия в воде открытой части Азовского моря и Таганрогского залива не превышала ПДК. Среднегодовые значения кадмия в донных осадках открытой части моря варьировали в пределах от 20 до 85 % от допустимой концентрации по «голландским листам». В Таганрогском заливе в отдельные годы были зафиксированы превышения допустимой концентрации в центральной и восточной частях. Если оценивать содержание кадмия в донных отложениях Азовского моря по его кларку, то наблюдается превышение концентрации на протяжении всего периода исследования.

Оценки потоков ежегодного депонирования кадмия в донные осадки показали, что элиминация кадмия из вод открытой части Азовского моря находилась в пределах 0.9–6.0 т/год, его депонирование в донных осадках Таганрогского залива составляло от 0.5 до 2.4 т/год. Данные оценки потоков кадмия в донных отложениях могут характеризовать седиментационное самоочищение вод от этого металла.

Период седиментационного оборота кадмия в открытой части моря и в Таганрогском заливе при различных его концентрациях в воде за исследуемый период в среднем составлял 70 и 13.7 лет соответственно.

Исследование тренда изменения коэффициента накопления кадмия донными отложениями в зависимости от его концентрации в воде показало, что повышенная интенсивность седиментационного самоочищения вод при низких концентрациях кадмия в воде обеспечивалась высокой (при $K_n > n \cdot 10^3$ единиц) концентрирующей способностью донных отложений. С увеличением степени

загрязнения вод кадмием величина K_n снижалась и, соответственно, уменьшался вклад седиментационных процессов в самоочищение вод.

Ассимиляционная способность донных отложений в отношении кадмия составляет в открытой части Азовского моря 3.8 т/год, а в Таганрогском заливе – 0.7 т/год. Наблюдаемые различия в периодах седиментационного оборота кадмия в Азовском море и в Таганрогском заливе, а также в величине ассимиляционной способности донных отложений в отношении кадмия определяются в основном площадью и объемом исследуемых акваторий, приведенными в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Экосистемные исследования Азовского моря и побережья. Апатиты : Изд-во КНЦ РАН, 2002. Т. IV. 447 с.
2. Моисеенко Т. И., Гашкина Н. А., Дину М. И. Распределение форм металлов и оценка их биодоступности в водах суши арктического региона (предложения к нормативам качества вод) // Геохимия. 2021. Т. 66, № 7. С. 630–645. EDN YMNYMC. <https://doi.org/10.31857/S0016752521070050>
3. Кадмий в восточной части Финского залива: содержание и воздействие на моллюсков *Limecola Balthica* / А. Н. Шаров [и др.] // Геохимия. 2022. Т. 67, № 7. С. 686–695. EDN FKBEHP. <https://doi.org/10.31857/S0016752522060073>
4. Петрова А. И., Стефунько М. С. Горно-перерабатывающие предприятия как источники загрязнения окружающей среды кадмием // Маркшейдерия и недропользование. 2016. № 1 (81). С. 52–55. EDN VLZNPJ.
5. Израэль Ю. А., Цыбань А. В. Антропогенная экология океана. Москва : Флинта : Наука, 2009. 529 с.
6. Ефремова М. А., Сладкова Н. А., Вальшина А. С. Динамика накопления кадмия и калия растениями пшеницы на дерново-подзолистой и торфяной низинной почвах // Агрехимия. 2013. № 11. С. 86–96. EDN RGEEMV.
7. Моисеенко Т. И. Биодоступность и экотоксичность металлов в водных системах: критические уровни загрязнения // Геохимия. 2019. Т. 64, № 7. С. 675–688. EDN GBYYBL. <https://doi.org/10.31857/S0016-7525647675-688>
8. Беспалова Л. А. Экологическая диагностика и оценка устойчивости ландшафтной структуры Азовского моря. Ростов н/Д : Изд-во Ростовского ун-та, 2006. 271 с.
9. Экосистема Азовского моря: антропогенное загрязнение / А. А. Клёнкин [и др.]. Краснодар, 2007. 324 с. EDN TWOKGD.
10. Федоров Ю. А., Михайленко А. В., Доценко И. В. Биогеохимические условия и их роль в массопереносе тяжелых металлов в аквальных ландшафтах // Геохимия ландшафтов и география почв : к 100-летию Марии Альфредовны Глазовской. Москва : АПР, 2012. С. 332–334. EDN XQXFMZ.
11. Федоров Ю. А., Доценко И. В., Михайленко А. В. Поведение тяжелых металлов в воде Азовского моря во время ветровой активности // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2015. № 3. С. 108–112. EDN UMDPBX.
12. Михайленко А. В., Федоров Ю. А., Доценко И. В. Тяжелые металлы в компонентах ландшафта Азовского моря. Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2018. 214 с. EDN VSPZVE.

13. Довлатян И. В., Королев А. Н. Результаты исследования загрязнения тяжелыми металлами Таганрогского залива // Известия ТРТУ. Технические науки. 2002. № 1. С. 255–257. EDN KVBIUT.
14. Вишневецкий В. Ю., Ледяева В. С. Экологическое прогнозирование загрязнения водных сред тяжелыми металлами // Инженерный вестник Дона. 2014. № 4, ч. 2. 15. EDN TRMURL.
15. Содержание тяжелых металлов в воде и донных отложениях Темрюкско-Ахтарского района Азовского моря в пределах лицензионного участка ООО «НК «ПРИ-АЗОВНЕФТЬ» в 2013 году / И. Г. Корпакова [и др.] // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2014. № 11. С. 25–29. EDN SXVQLZ.
16. Сезонная и пространственная динамика концентраций взвешенных веществ, биогенных элементов и тяжелых металлов в дельте Дона в 2012–2014 гг. / С. В. Бердников [и др.] // Современные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод : материалы научной конференции с международным участием. Часть 1. Ростов-на-Дону, 2015. С. 141–145. EDN UMRDYN.
17. Тяжелые металлы в экосистеме Азовского моря / И. В. Кораблина [и др.] // Вопросы рыболовства. 2018. Т. 19, № 4. С. 509–521. EDN YNJXDN.
18. Кадмий в воде по континууму эстуарий р. Миус – Таганрогский залив Азовского моря / Ю. А. Федоров [и др.] // Географический вестник. 2021. № 3. С. 115–129. EDN MUDYTS. <https://doi.org/10.17072/2079-7877-2021-3-115-129>
19. Моисеенко Т. И., Гашкина Н. А. Биогеохимия кадмия: антропогенное рассеивание, биоаккумуляция и экотоксичность // Геохимия. 2018. № 8. С. 759–773. EDN XVPUTR. <https://doi.org/10.1134/S001675251808006X>
20. Егоров В. Н. Теория радиоизотопного и химического гомеостаза морских экосистем. Севастополь : ФИЦ ИнБЮМ, 2019. 356 с. <https://doi.org/10.21072/978-5-6042938>
21. Взвешенное вещество как биогеохимический барьер для тяжелых металлов в районах размещения морских ферм (Севастополь, Черное море) / Н. В. Поспелова [и др.] // Морской биологический журнал. 2022. Т. 7, № 4. С. 55–69. <https://doi.org/10.21072/mbj.2022.07.4.05>. EDN CMZHZN.
22. Матишов 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. EDN YNEZQD. С. 44–58. <https://doi.org/10.23885/2500-0640-2017-13-1-44-58>
23. Буфетова М. В. Загрязнение вод Азовского моря тяжелыми металлами // Юг России: экология, развитие. 2015. Т. 10, № 3. С. 112–120. EDN VHTXLD. <https://doi.org/10.18470/1992-1098-2015-3-112-120>
24. Касимов Н. С., Власов Д. В. Кларки химических элементов как эталоны сравнения в экогеохимии // Вестник Московского университета. Серия 5 : География. 2015. № 2. С. 7–17. EDN UCGNHL.
25. Rudnick R. L., Gao S. Composition of the continental crust // The Crust. Pergamon, 2003. Chapter 3.01. P. 1–64. (Treatise on Geochemistry ; vol. 3). <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/03016-4>
26. Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР. Т. 5 : Азовское море. Санкт-Петербург : Гидрометеониздат, 1991. 236 с.
27. Экологический атлас Азовского моря / гл. редактор академик Г. Г. Матишов; отв. редакторы Н. И. Голубева, В. В. Сорокина. Ростов н/Д : Изд-во ЮНЦ РАН, 2011. 328 с. EDN RTTGET.

28. *Путилина В. С., Галицкая И. В., Юганова Т. И.* Сорбционные процессы при загрязнении подземных вод тяжелыми металлами и радиоактивными элементами. Кадмий : аналит. обзор, Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2012. 110 с. (Сер. Экология ; вып. 99). EDN PAQNDH.
29. *Папина Т. С.* Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду: вода – взвешенное вещество – донные отложения речных экосистем : аналит. обзор. Новосибирск, 2001. 58 с. (Сер. Экология ; вып. 62). EDN SGVBUD.
30. *Поликарпов Г. Г., Егоров В. Н.* Морская динамическая радиохимическая экология. Москва : Энергоатомиздат, 1986. 176 с. EDN LSOBWY.
31. *Хрусталева Ю. П.* Основные проблемы геохимии седиментогенеза в Азовском море. Апатиты : КНЦ РАН, 1999. 247 с.
32. *Буфетова М. В., Егоров В. Н.* Загрязнение свинцом воды и донных отложений Таганрогского залива и открытой части Азовского моря в 1991–2020 годах // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. 2023. № 2. С. 105–119.

Поступила 11.01.2024 г.; одобрена после рецензирования 5.02.2024 г.; принята к публикации 27.03.2024 г.; опубликована 25.06.2024 г.

Об авторе:

Буфетова Марина Васильевна, доцент кафедры экологии и природопользования, экологический факультет, Российский государственный геологоразведочный университет имени Серго Орджоникидзе (МГРИ) (117997, Россия, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 23), доцент, кандидат географических наук, **SPIN-код: 9133-4070, ORCID ID: 0000-0002-6247-1698, mbufetova@mail.ru**

Автор прочитал и одобрил окончательный вариант рукописи.