

М.В.Буфетова

*Российский государственный геологоразведочный университет  
им.Серго Орджоникидзе (МГРИ), г.Москва*

### **ОЦЕНКА ПОСТУПЛЕНИЯ И ЭЛИМИНАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ТАГАНРОГСКИЙ ЗАЛИВ АЗОВСКОГО МОРЯ**

Представлена оценка потоков тяжелых металлов (*Pb, Cd, Cu, Zn*) в Таганрогский залив. Оценено поступление металлов с атмосферными осадками, речными водами Дона, в результате водообмена через Должанский пролив, а также из воды в донные отложения. Выявлено, что в 2017 г. в воде залива отмечались превышения предельно-допустимой концентрации по меди (до 5 ПДК) и по свинцу (до 1,9 ПДК). В донных отложениях допустимая концентрация была превышена только по кадмию. Основным источником поступления цинка и меди в залив являются воды р.Дон и атмосферные осадки. Расчеты показали значимые седиментационные потоки свинца и цинка в донные отложения. Поток цинка из воды в донные отложения сопоставим с годовым потоком этого металла с речным стоком Дона. Для кадмия и меди интенсивность седиментационных потоков ниже, но, тем не менее, они вносят вклад в самоочищение водной толщи залива. В результате оценок получено, что Таганрогский залив является источником загрязнения Азовского моря медью и цинком. По свинцу и кадмию, наоборот, воды моря являются источником загрязнения залива.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** *свинец, кадмий, медь, цинк, загрязнение, потоки, Таганрогский залив, Азовское море*

doi: 10.22449/2413-5577-2019-2-78-85

Применение балансовых методов позволяет оценить основные источники поступления загрязняющих веществ в морские экосистемы и определить приоритетные направления мероприятий по уменьшению воздействия загрязнений на морскую среду.

Таганрогский залив является самым большим заливом в Азовском море. Протяженность залива по параллели составляет 140 км. Наибольшая ширина достигает 52 км, наименьшая (около 26 км) отмечена между косами Петрушиной и Чумбурской. Объем залива составляет 25 км<sup>3</sup>, площадь 5300 км<sup>2</sup> [1].

По геоструктурному и геоморфологическому строению Таганрогский залив представляет собой несколько своеобразных ландшафтов, характеризующихся типологическим сходством абразионных склонов северного и южного побережий, подводных оснований кос, преддельтового аккумулятивного склона р.Дон и Центрально-Таганрогской равнины.

Таганрогский залив может выполнять функции как источника, так и барьера, пропускающего или задерживающего тяжелые металлы в Азовское море. Также залив обладает статусом рыбохозяйственного водоема высшей категории [2] и имеет высокий рекреационный потенциал, а, значит, представляет большой интерес как объект исследования и мониторинга окружающей среды.

Среди приоритетных химических веществ, загрязняющих биосферу, осо-

© М.В.Буфетова, 2019

*Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. 2019. вып.2. С.78-85.*

бое место занимают тяжелые металлы. Свинец, кадмий, цинк и медь являются наиболее важными металлами при изучении проблемы загрязнений – они широко распространены в экосистемах и обладают токсичными свойствами.

Свинец – высокотоксичный тяжелый металл с низкой растворимостью. Источник природного свинца – горные породы, антропогенного – пылевидные, парообразные и жидкие отходы промышленных предприятий, сжигание различных видов топлива.

Кадмий – один из наиболее токсичных загрязнителей природной среды и особенно трудно удаляется из природных вод, подвергшихся антропогенному воздействию. Он более растворим, чем многие другие тяжелые металлы. На урбанизированных территориях, занятых промышленными зонами, отмечается повышенное содержание кадмия в почвах, что может быть связано с осаждением этого металла с атмосферными осадками [3].

Основными источниками меди являются предприятия цветной металлургии, осадки сточных вод и пестициды, широко используемые в сельском хозяйстве.

Цинк попадает в природные воды в результате разрушения и растворения горных пород и минералов (сфалерит, цинкит, госларит, смитсонит, каламин), а также со сточными водами горно-обогатительных комбинатов и гальванических цехов, производств пергаментной бумаги, минеральных красок, вязкого волокна и др. Значительное количество цинка попадает в окружающую среду при электрохимической коррозии широко используемых оцинкованных конструкций.

**Материалы и методы.** В работе использованы данные по концентрации свинца, кадмия, меди и цинка в воде и донных отложениях Таганрогского залива 2017 г., предоставленные ФГУ «Азовморинформцентр» в рамках сотрудничества с кафедрой экологии и природопользования МГРИ.

Пробы воды отбирались весной, летом и осенью по схеме станций, приведенной на рис.1. Химический анализ проб воды на содержание свинца, кад-

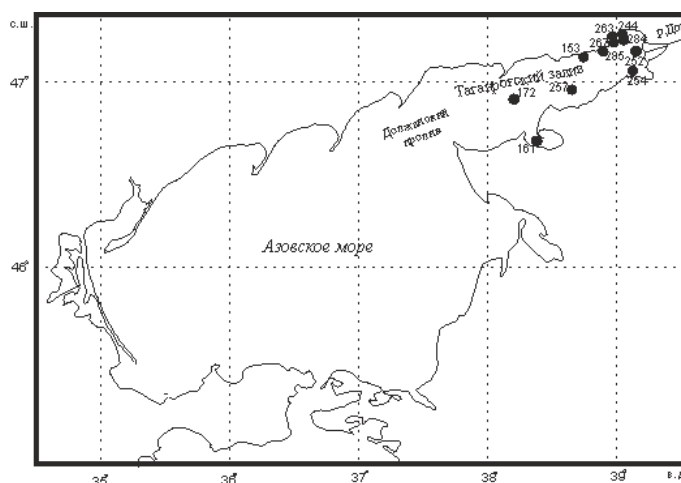


Рис. 1. Точки отбора проб воды и донных отложений в Таганрогском заливе в 2017 г.

мия и меди производился в соответствии с методикой ПНД Ф 14.1:2:4.140-98, нижний предел чувствительности – 0,0002; 0,00001 и 0,001 мг/л соответственно. Цинк определяли по методике М-МВИ-539-03, нижний предел чувствительности – 0,001 мг/л. Определение содержания металлов выполнено спектрофотометрически на приборе ААС КВАНТ-Z-ЭТА.

Пробы донных отложений отбирались дночерпателем ДЧ-0.034 согласно ГОСТ 17.1.5.01-80 в поверхностном слое (0 – 2 см) (рис.1) в летний период. Химический анализ проб донных осадков для определения содержания свинца, кадмия, меди и цинка выполнен на приборе ААС КВАНТ-Z-ЭТА спектрофотометрически в соответствии с методикой М-МВИ-80-2008, нижний предел чувствительности свинца, меди и цинка составил 0,0005 мг/г, кадмия – 0,00005 мг/г.

**Результаты и обсуждение.** Баланс содержания тяжелых металлов в Таганрогском заливе определяется соотношением их поступления и элиминации. В экосистему залива тяжелые металлы поступают с атмосферными осадками, речным стоком, в основном р.Дон, из-за судоходства и деятельности портов, со сточными водами промышленных объектов и населенных пунктов, расположенных на побережье, дампинга грунта.

Диапазоны концентраций тяжелых металлов в воде и донных отложениях залива приведены в табл.1.

Обращает на себя внимание превышение ПДК меди и свинца в воде залива. Высокие концентрации меди отмечены в центральной части залива – до 26 мкг/л (ст.172), в районе р.Миус – до 12 мкг/л (ст.153), в районе выпуска очистных сооружений г.Таганрога – 5,1 мкг/л (ст.267). По свинцу превышения ПДК отмечены на ст.161 в Ейском заливе – до 19 мкг/л, что, скорее всего, объясняется деятельностью порта г.Ейска. В донных отложениях допустимая концентрация была превышена только по кадмию в центре залива (ст.172).

Т а б л и ц а 1. Концентрации тяжелых металлов в воде и донных отложениях Таганрогского залива в 2017 г.

| металл | в воде                    |                | в донных отложениях        |               |
|--------|---------------------------|----------------|----------------------------|---------------|
|        | концентрация, мкг/л       | ПДК, мкг/л [4] | концентрация, мкг/г сух.в. | ДК, мкг/г [5] |
| Pb     | $\frac{1,0 - 19,0}{4,7}$  | 10             | $\frac{2,5 - 16,2}{7,0}$   | 85            |
| Cd     | $\frac{0,1 - 3,1}{0,58}$  | 10             | $\frac{0,07 - 0,9}{0,4}$   | 0,8           |
| Cu     | $\frac{1,9 - 26,0}{7,3}$  | 5              | $\frac{2,6 - 7,8}{4,1}$    | 35            |
| Zn     | $\frac{7,0 - 31,0}{10,8}$ | 50             | $\frac{7,6 - 63,2}{25,1}$  | 140           |

Примечание: в числителе приведены минимальная и максимальная концентрации, в знаменателе – среднее значение

Пул (запас) тяжелого металла в водной толще бассейна можно выразить как:

$$\text{Пул} = C_{\text{в}} \times V, \quad (1)$$

где  $C_{\text{в}}$  – средняя концентрация металла в воде (мкг/л);  $V$  – объем водного объекта (км<sup>3</sup>).

Пул исследуемых тяжелых металлов в Таганрогском заливе в 2017 г. представлен в табл.2. Также в таблице для сравнения приведены данные по пулу металлов за 2015 г.

Данные показывают небольшие различия в содержании указанных металлов в объеме воды залива, кроме цинка. Средняя концентрация цинка в воде Таганрогского залива в 2015 г. составляла 18 мкг/л [6], в 2017 она была ниже – 10,8 мкг/л, отсюда вытекает и значительная разница в пуле этого металла.

Таблица 2. Пул тяжелых металлов в воде Таганрогского залива в 2015 и 2017 гг.

| год      | пул металла в воде, т |      |       |       |
|----------|-----------------------|------|-------|-------|
|          | Pb                    | Cd   | Cu    | Zn    |
| 2015 [5] | 137                   | 15,0 | 125,0 | 450,0 |
| 2017     | 107,5                 | 16,8 | 182,5 | 270,0 |

В работе оценено поступление металлов с атмосферными осадками, речными водами Дона, через Должанский пролив, из воды в донные отложения. Не учитывалось поступление тяжелых металлов со сточными водами промышленных и коммунальных объектов, расположенных на побережье залива, в результате эолового переноса, дампинга грунта и судоходства.

**Поступление тяжелых металлов с атмосферными осадками.** Количество осадков, как известно, инструментально измеряется только на прибрежных пунктах. В открытом море на экспедиционных и попутных судах отмечается лишь время и продолжительность осадков и их характер. Поэтому количество осадков определяется косвенным путем – либо исходя из теоретических предположений, что в сторону открытого моря количество осадков уменьшается, либо путем приближенного перехода от данных судовых наблюдений к данным прибрежных пунктов через продолжительность и характеристики интенсивности осадков. Таким приближенным путем можно определить многолетние «нормы» количества осадков на береговых станциях и в районах открытого моря, а затем, исходя из предположения, что относительные отклонения от нормы за конкретные годы на береговых станциях соответствуют отклонениям по районам открытого моря, рассчитывать количество осадков, выпавших за конкретные годы на поверхность Азовского моря в целом.

Атмосферные осадки из общего уравнения водного баланса Азовского моря составляют 14,1 км<sup>3</sup>/год на все море [7]. Зная площадь Таганрогского залива, получаем, что ежегодно в среднем на зеркало залива выпадает около 2 км<sup>3</sup>/год осадков.

По [8] концентрация тяжелых металлов в атмосферных осадках составляла: свинца 1,2 мкг/л, кадмия 0,37 мкг/л, меди 6,7 мкг/л, цинка 31,0 мкг/л. Можно предположить, что поступление тяжелых металлов на поверхность залива доходит до 2,4 т/год свинца, 0,7 т/год кадмия, 13,4 т/год меди и 62 т/год цинка.

**Поступление тяжелых металлов с речным стоком Дона.** В самые влажные годы сток р.Дон достигал 52 км<sup>3</sup>. Зарегулирование р.Дон в 1952 г. Цимлянским водохранилищем, наряду с безвозвратным изъятием речной воды водопользователями, преобразованием поверхности водосбора в результате агротехнических и лесомелиоративных мероприятий, дополнительными потерями на испарение с поверхности водохранилища, привели к общему снижению водности р.Дон.

После зарегулирования р.Дон годовой сток воды объемом в 30 км<sup>3</sup> являлся оптимальным для азовоморской экосистемы. В последние годы (2007 – 2017 гг.) отмечена достоверная тенденция снижения среднегодового стока р.Дон в 3 раза (до 11 – 16 км<sup>3</sup>) [9].

Концентрация свинца в речных водах Дона в 2017 г. в среднем составляла 0,7 мкг/л, кадмия – 0,16 мкг/л, меди – 3,1 мкг/л, цинка – 9,0 мкг/л. Таким образом, в залив с речными водами Дона могло поступить до 11,2 т свинца, 2,5 т кадмия, 49,6 т меди и 144 т цинка.

**Поступление тяжелых металлов в результате водообмена через Должанский пролив.** Исследования водообмена через пролив между Таганрогским заливом и Азовским морем активизировались в связи с усилением осолонения моря и необходимостью определения оценки его влияния на режим вод залива. Из-за отсутствия достаточного количества натуральных наблюдений косвенными способами определялись только средние многолетние величины годового выноса вод в море и годовой приток вод в залив. По оценкам, приведенным в [10], они находились в диапазоне 48 – 188 км<sup>3</sup>/год из залива в море и 28 – 176 км<sup>3</sup>/год – из моря в залив. При этом результирующий водообмен во всех приведенных случаях был приблизительно равен годовому стоку р.Дон.

Средняя концентрация Pb в 2017 г. в Азовском море составила 6,3 мкг/л, Cd – 0,8 мкг/л, Cu – 4,9 мкг/л, Zn – 5,4 мкг/л. Поток металлов через Должанский пролив равен произведению средней концентрации металла в воде на годовой вынос вод через пролив. Из Азовского моря в залив могло поступить 302 – 1184 т свинца, 259 – 1015 т цинка, 235 – 921 т меди и 38 – 150 т кадмия.

Из Таганрогского залива в море могло перейти до 131 – 827 т свинца, 302 – 1900 т цинка, 204 – 1284 т меди и 16 – 102 т кадмия.

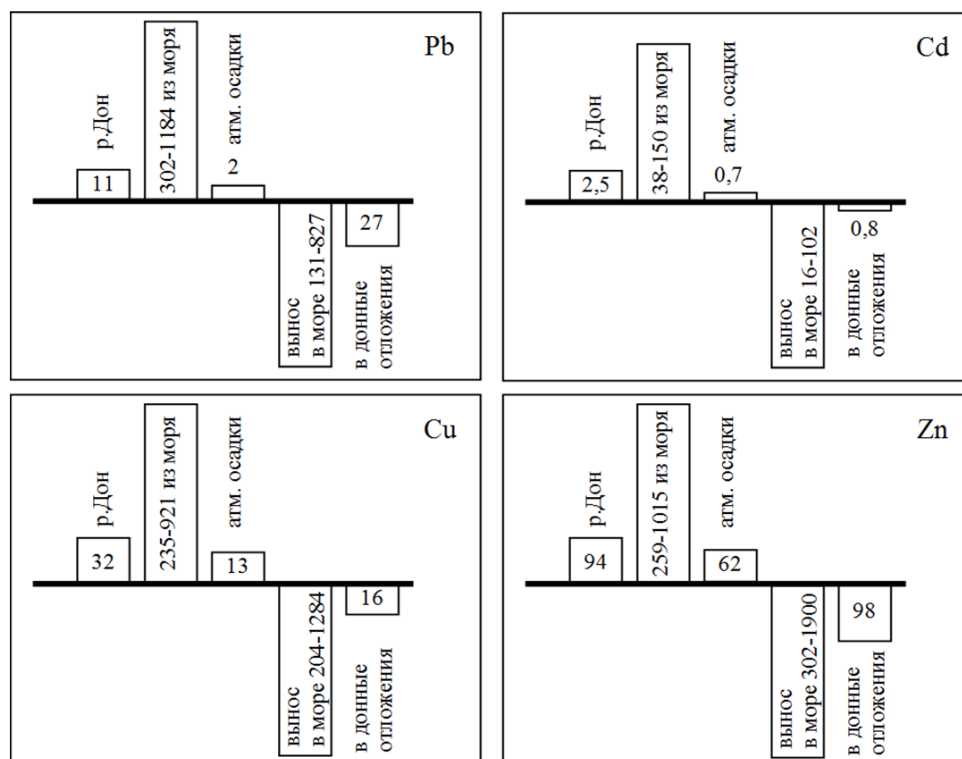
**Переход тяжелых металлов из воды в донные отложения.** Для оценки потоков депонирования (*Пден*) тяжелых металлов в донные осадки использовалось выражение:

$$Пден = Cдо \times S \times vсед, \quad (2)$$

где *Cдо* – концентрация металла в поверхностном слое донных отложений (мкг/г); *S* – площадь рассматриваемой акватории, 5300 км<sup>2</sup>; *vсед* – удельная скорость осадконакопления, г/(м<sup>2</sup>·год), которая по [11] составляет в среднем 700 г/(м<sup>2</sup>·год).

Расчеты показали, что из водной толщи в донные отложения в Таганрогском заливе в 2017 г. могло перейти до 98 т цинка, 27 т свинца, 16 т меди и до 0,8 т кадмия.

Исследования содержания тяжелых металлов в вертикальных колонках донных отложений Азовского моря [12] показывают, что основная их часть



Р и с . 2 . Оценка поступления и элиминации тяжелых металлов в Таганрогском заливе (в тоннах).

прочно депонируется в грунтах. Поэтому, оценки потоков депонирования загрязняющих веществ в донных отложениях могут характеризовать седиментационное самоочищение вод.

Поступление и элиминация тяжелых металлов в заливе показана на рис.2.

Процентный вклад источника ( $B$ ) определяется выражением:

$$B = P_{TM} / Пул_{TM} \times 100 \%, \quad (3)$$

где  $P_{TM}$  – поступление тяжелого металла, т;  $Пул_{TM}$  – пул тяжелого металла в воде залива, т.

Расчеты по (3) показали, что значимым источником поступления цинка и меди в Таганрогский залив является речной сток Дона: процентный вклад источника составляет 35 и 18 % соответственно.

Поступление с атмосферными осадками значимо только для цинка – процентный вклад источника составляет 23 %.

В донные отложения может перейти до 36 % цинка и 25 % свинца.

В результате водообмена через Должанский пролив потоки тяжелых металлов как из моря, так и из залива сопоставимы, но, тем не менее, свинца и кадмия больше поступает из Азовского моря, а цинка и меди – из Таганрогского залива.

### **Выводы.**

1. В 2017 г. в воде залива отмечались превышения ПДК по меди (до 5 ПДК) и по свинцу (до 1,9 ПДК). В донных отложениях допустимая концентрация была превышена только по кадмию.

2. Основным источником поступления цинка и меди в залив являются воды р.Дон и атмосферные осадки.

3. Расчеты показали значимые седиментационные потоки свинца и цинка в донные отложения. Кроме того, поток цинка из воды в донные отложения сопоставим с годовым потоком этого металла с речным стоком Дона. Для кадмия и меди интенсивность седиментационных потоков ниже, но, тем не менее, они вносят вклад в самоочищение водной толщи залива.

4. Таганрогский залив является источником загрязнения Азовского моря медью и цинком. По свинцу и кадмию, наоборот, воды моря являются источником загрязнения залива.

**Благодарности.** Работа выполнена при использовании предоставленных данных ФГУ «Информационно-аналитический центр по водопользованию и мониторингу Азовского моря» («Азовморинформцентр») (г.Таганрог).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вишневецкий В.Ю., Ледяева В.С.* Экспериментальные исследования динамики концентрации тяжелых металлов в поверхностном слое воды в Таганрогском заливе // Инженерный вестник Дона.– 2012.– № 4-1 (22).– С.22-27.
2. *Приказ* Росрыболовства от 17.09.2009 № 818 «Об установлении категорий водных объектов рыбохозяйственного значения и особенностей добычи (вылова) водных биологических ресурсов, обитающих в них и отнесенных к объектам рыболовства».
3. *Путилина В.С., Галицкая И.В., Юганова Т.И.* Адсорбция тяжелых металлов почвами и горными породами. Характеристики сорбента, условия, параметры и механизмы адсорбции: аналитический обзор.– Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2009.– Сер. Экология. Вып. 90.– 155 с.
4. *Приказ* Министерства сельского хозяйства Российской Федерации от 13.12.2016 г. № 552 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения».
5. *Warmer H., van Dokkum R.* Water pollution control in the Netherlands. Policy and practice.– Lelystad: RIZA report, 2002.– 77 p.
6. *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.
7. *Матишов Г.Г., Гаргона Ю.М., Бердников С.В., Дженюк С.Л.* Закономерности экосистемных процессов в Азовском море.– М.: Наука, 2006.– 304 с.
8. *Кленкин А.А., Корпакова И.Г., Павленко Л.Ф., Темердашев З.А.* Экосистема Азовского моря: антропогенное загрязнение.– Краснодар: ООО «Просвещение-Юг», 2007.– 324 с.
9. *Матишов Г.Г., Гигоренко К.С., Московец А.Ю.* Механизмы осолонения Таганрогского залива в условиях экстремально низкого стока Дона // Наука Юга России.– 2017.– т.13, № 1.– С.35-43.

10. *Симов В.Г., Морозов В.И., Фомина И.Н., Мартынов Е.С.* Водобмен Таганрогского залива с Азовским морем // Морской гидрофизический журнал.– 2013.– № 4.– С.73-82.
11. *Сорокина В.В.* Особенности терригенного осадконакопления в Азовском море во второй половине XX века: дис. канд. геогр. наук.– Ростов н/Д: Ростовский государственный университет, 2006.– 216 с.
12. *Михайленко А.В.* Тяжелые металлы в абиотических компонентах ландшафта Азовского моря: дис. канд. геогр. наук.– Ростов н/Д: Южный федеральный университет, 2016.– 200 с.

Материал поступил в редакцию 11.02.2019 г.  
После доработки 4.03.2019 г.

M.V.Bufetova

#### ASSESSMENT OF INCOME AND ELIMINATION OF HEAVY METALS IN THE TAGANROG BAY OF THE SEA OF AZOV

The flux of heavy metal flows (Pb, Cd, Cu, Zn) in the Taganrog Bay was assessed. The inflow of metals with atmospheric precipitation, the Don River water, by water exchange through the Dolzhansky Strait, as well as from water to bottom sediments was estimated. Estimates showed that in 2017 the maximum permissible concentration of copper (5 times) and lead (2 times) was exceeded in the bay water. In bottom sediments, the permissible concentration was exceeded only by cadmium. The main source of zinc and copper in the Bay is the Don River water and precipitation. According to calculations a sedimentation flows of lead and zinc into the bottom sediments were significant. In addition, the flow of zinc from water to bottom sediments is comparable to the annual flow of this metal to the Don River flow. For cadmium and copper sedimentation flux intensity is lower, nevertheless they contribute to the self-purification of the water column of the Bay. As a result of estimates it is received that the Taganrog Bay is a source of copper and zinc pollution of the Sea of Azov. On the contrary, the sea water is a source of lead and cadmium pollution of the Bay.

KEYWORDS: lead, cadmium, copper, zinc, pollution, flows, the Taganrog Bay, the Sea of Azov