

Микроэлементы в воде реки Черной и оценка их поступления с речным потоком в Севастопольскую бухту в зимний сезон 2020 года

Л. В. Малахова*, В. Ю. Проскурнин, В. Н. Егоров,
О. Д. Чужикова-Проскурнина, Н. И. Бобко

*Институт биологии южных морей имени А. О. Ковалевского РАН,
Севастополь, Россия*

**e-mail: malakhovalv@ibss-ras.ru*

Поступила 21.07.2020 г.; принята к публикации 10.08.2020 г.; опубликована 25.09.2020 г.

Целью работы является определение содержания десяти микроэлементов (V, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Pb) в воде р. Черной и оценка их выноса с речным потоком в Севастопольскую бухту. Пробы воды отбирали в зимний сезон 2020 г. в Байдарской долине и устьевом районе реки. Показано, что основная доля микроэлементов в чернореченской воде переносится в составе взвешенных частиц. Концентрация во взвеси превысила содержание растворенной формы микроэлементов от 4 раз для Mo до $1.5 \cdot 10^4$ для Pb. Содержание растворенной формы всех микроэлементов, кроме Zn, оказалось существенно ниже среднемировых значений для речных вод. Концентрация Cu, Zn, Pb и Cd во взвешенном веществе значительно превысила средние значения их концентрации для рек мира и кларки в почвах Крыма. Отсутствие достоверной корреляционной связи между концентрацией микроэлементов во взвеси и кларками в почвах, а также неравномерность их содержания по течению реки свидетельствуют о том, что кроме смыва с территории водосборного бассейна имеются дополнительные источники поступления микроэлементов в реку. На основании данных об уровнях концентрации и расхода воды в январе и феврале 2020 г. выполнена оценка поступления микроэлементов в растворенной форме и во взвеси со стоком р. Черной в б. Севастопольскую. За исключением Zn и Mo, поступление микроэлементов с взвешенным веществом превысило их поток в растворенной форме от 1.3 (для Co) до 14 раз (для Pb).

Ключевые слова: микроэлементы, растворенная форма, взвешенная форма, река Черная, речной вынос, Севастопольская бухта.

Благодарности: работа выполнена в рамках тем ФИЦ ИнБЮМ «Молисмологические и биогеохимические основы гомеостаза морских экосистем» (AAAA-A18-118020890090-2) и регионального гранта РФФИ и города Севастополя 20-45-920004 р-а «Балансовое изучение влияния стока реки Черной на эвтрофикацию и загрязнение Севастопольской бухты антропогенными радионуклидами, тяжелыми металлами и хлорорганическими ксенобиотиками» (AAAA-A20-120013090118-8).

© Малахова Л. В., Проскурнин В. Ю., Егоров В. Н.,
Чужикова-Проскурнина О. Д., Бобко Н. И., 2020



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: Микроэлементы в воде реки Черной и оценка их поступления с речным потоком в Севастопольскую бухту в зимний сезон 2020 г. / Л. В. Малахова [и др.] // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. 2020. № 3. С. 77–94. doi:10.22449/2413-5577-2020-3-77-94

Trace Elements in the Chernaya River Water and Evaluation of their Income with the Riverine Inflow into the Sevastopol Bay in Winter 2020

**L. V. Malakhova*, V. Yu. Proskurnin, V. N. Egorov,
O. D. Chuzhikova-Proskurnina, N. I. Bobko**

*A.O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas of RAS,
Sevastopol, Russia*

**e-mail: malakhovalv@ibss-ras.ru*

Submitted 21.07.2020; revised 10.08.2020; published 25.09.2020

The aim of this work is to determine the ten trace elements content (V, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Pb) in the Chernaya River water and evaluation of their income with the riverine inflow into Sevastopol Bay. The water was sampled in the winter season 2020 in the Baydar Valley and at the river mouth. It is shown that the main share of trace elements in the Chernaya River water is transferred in the composition of suspended particles. Concentrations in suspended matter for all trace elements were higher than their dissolved concentrations from 4 times for Mo to $1.5 \cdot 10^4$ for Pb. Dissolved concentrations of all the studied trace elements (except for Zn) appeared to be lower than the world averages in riverine waters. Concentrations of Cu, Zn, Pb and Cd in suspended matter exceeded both Clarkes in soils of Crimea and average values appeared in rivers of the world. The lack of correlation between the trace elements concentration in suspended matter and Clarkes in soils as well as the unevenness of their content along the river indicate the additional sources of trace elements entering the river water along with the washout from the catchment area. The estimations of dissolved and particulate trace elements entry with the riverine discharge into the Sevastopol Bay were carried out based on concentration and flow rates in January and February 2020. Excluding Zn and Mo, the trace elements inflow with the suspended matter exceeded their flux in dissolved phase from 1.3 to 14 times.

Keywords: trace elements, dissolved phase, particulate phase, Chernaya River, riverine takeaway, Sevastopol Bay

Acknowledgements: the research is performed under topic “Molismologic and biogeochemical base of marine ecosystem homeostasis” of A. O. Kovalevsky IBSS (No. AAAA-A18-118020890090-2) and regional grant of the RFBR and city of Sevastopol No. 20-45-920004 p-a “Balance study of the impact of the Chernaya River discharge on eutrophication of the Sevastopol Bay and its pollution with anthropogenic radionuclides, heavy metals and organochlorine xenobiotics” (No. AAAA-A20-120013090118-8).

For citation: Malakhova, L.V., Proskurnin, V.Yu., Egorov, V.N., Chuzhikova-Proskurnina, O.D. and Bobko, N.I., 2020. Trace Elements in the Chernaya River Water and Evaluation of their Income with the Riverine Inflow into the Sevastopol Bay in Winter 2020. *Ecological Safety of Coastal and Shelf Zones of Sea*, (3), pp. 77–94. doi:10.22449/2413-5577-2020-3-77-94 (in Russian).

Введение

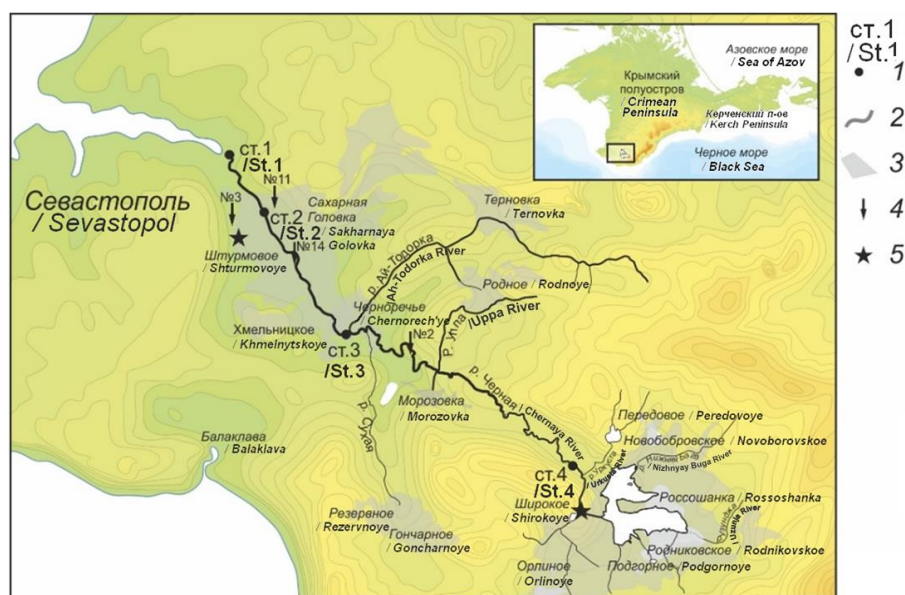
В пресноводных водотоках к микрокомпонентам относят такие элементы, как неметаллы, металлы и металлоиды, содержание которых в воде составляет от 10^{-2} до 10^{-5} масс. % и которые наряду с макрокомпонентами определяют свойства воды. Химический состав пресных вод обусловлен ландшафтно-биогеохимической обстановкой водосборных бассейнов, составом и свойствами почв, а также степенью антропогенной нагрузки на природную среду водосборной территории [1]. Микроэлементы могут мигрировать в экосистемах поверхностных водотоков во взвешенной и растворенной формах, которые часто у одного и того же элемента имеют различную токсичность. Известно, что растворенные формы металлов обладают более высокой токсичностью для живых организмов по сравнению с адсорбированными на взвеси или связанными в органические комплексы [2]. Исследования показали отсутствие корреляции между валовым содержанием металла в поверхностных водах и их токсичностью [3]. Границей смены форм существования элементов являются зоны смешения вод с различным химическим составом. При поступлении речной воды в такие зоны происходит изменение солёности, показателей Eh и pH воды, что влияет на соотношение форм микроэлементов, снижается их подвижность за счет изменения условий, и значительное количество металлов соосаждается со взвесью [4]. Показано, что в речных стоках в глобальном масштабе взвешенная форма большинства микроэлементов значительно преобладает над растворенной, а в морских водах превалирует их растворенная форма, что свидетельствует о возрастании геохимической подвижности микроэлементов в морских экосистемах [5].

В Севастопольском регионе наиболее значительной по протяженности и водности является р. Черная, в которую впадает 11 притоков с разнообразным режимом питания и уровнем загрязнения. Большое значение р. Черной для Севастопольского региона обуславливает высокий исследовательский интерес к ней. Уже изучены история развития устьевых районов реки, ее гидрологические и гидрохимические режимы, биологические ресурсы [6–11]. Река Черная является основным поверхностным источником питьевого водоснабжения г. Севастополя. Соотношения форм микроэлементов весьма важны при оценке качества питьевых вод. В ежегодном докладе Главного управления природных ресурсов и экологии города Севастополя в 2018 г. было показано, что на реке три раза в год проводили мониторинговые исследования содержания в воде железа, цинка, магния, марганца. Концентрации этих элементов не превышали нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения (Приказ Министерства сельского хозяйства РФ № 552 от 13.12.2016 г.) во всех пунктах наблюдений. Неизученным остается вопрос о формах нахождения микроэлементов в воде реки, а также временной и пространственной изменчивости их концентраций, что определяет актуальность наших исследований.

Целью работы является определение содержания взвешенной и растворенной форм микроэлементов в воде р. Черной в зимний сезон 2020 г. и оценка их выноса с потоком реки в Севастопольскую бухту.

Материалы и методы

Верховье бассейна р. Черной располагается на западном склоне Крымских гор. Началом реки является мощный карстовый источник у с. Родниковое. Затем река протекает по Байдарской долине, в центральной части которой во второй половине XX в. было сооружено Чернореченское водохранилище. Ниже впадения р. Уркусты река вступает в узкий Чернореченский каньон длиной 16 км. В низовье она протекает по Инкерманской долине и впадает в Севастопольскую бухту (рис. 1). Пересекая горный и равнинный ландшафты, река принимает воду 11 притоков, основным источником питания которых являются атмосферные осадки и разгрузка подземных вод, осуществляемая в виде многочисленных источников, проходящих по трещинам в подрусловых отложениях реки [12]. Антропогенная нагрузка на водосборную площадь реки заключается в загрязнении воды реки и ее притоков неочищенными хозяйственно-бытовыми стоками и бытовым мусором [8]. Исследования содержания микроэлементов в воде р. Черной проводили в зимний сезон 2020 г. Всего было отобрано восемь проб воды на четырех станциях вверх по течению от устьевого района до Байдарской долины. Схема станций отбора проб приведена на рис. 1. Во всех точках отбора определяли гидрохимические параметры воды (соленость и рН) в соответствии с Руководством по химическому анализу поверхностных вод суши ¹⁾.



Р и с . 1 . Схема станций отбора проб воды на реке Черной.
 Обозначения: 1 – номер станции, 2 – русла рек, 3 – контуры населенных пунктов, 4 – гидроузлы на реке Черной, 5 – очистные сооружения
 Fig . 1 . Map of water sampling stations on the Chernaya River.
 Legend: 1 – station number, 2 – riverbeds, 3 – boundaries of settlements, 4 – waterworks on the Chernaya River, 5 – treatment facilities

¹⁾ Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Л. : Гидрометеиздат, 1977. 541 с.

Отбор проб воды для анализа проводили в бутылки из полиэтилентерефталата, материал которых не имеет сорбирующих свойств. Пробы воды фильтровали через нитроцеллюлозные фильтры фирмы *Sartorius* с размером пор 0.45 мкм и подкисляли концентрированной HNO_3 марки ОС. Ч. до pH, равного четырем единицам. Растворенную форму микроэлементов определяли в воде на ст. 1–4, на ст. 1 и 4 – также их взвешенную форму.

В фильтрах определяли растворенную форму микроэлементов: выделяли их методом экстракционного концентрирования в виде диэтилдитиокарбаматов в соответствии с Руководством по химическому анализу морских вод (РД 52.10.243-92) с использованием четыреххлористого углерода в качестве экстрагента. Количественное экстрагирование микроэлементов по описанной процедуре достигается для Cu, Zn, Cd, Pb, V, Fe, Co, Ni, Mo, Ag, Sb [13]. Содержание взвешенной формы микроэлементов определяли как концентрацию элементов во взвешенном веществе, собранном из 5 л воды на фильтрах с размером пор 0.45 мкм. Количество взвешенного вещества определяли гравиметрическим методом по разнице масс фильтров, доведенных до постоянной массы при температуре 60 °С до и после фильтрации.

Определение концентрации микроэлементов проводили на базе НОЦКП «Спектрометрия и хроматография» ФИЦ ИнБЮМ методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на масс-спектрометре *PlasmaQuant MS Elite (Analytik Jena AG, Германия)* в соответствии с ГОСТ Р 56219-2014 и руководством по эксплуатации прибора. Масс-спектрометр калибровали с использованием многоэлементного стандартного раствора *IV-28 (Inorganic Ventures, США)*. Ошибка определения растворенных форм тяжелых металлов в воде не превышала 15 %, взвешенных форм для большинства элементов – 10 %, молибдена – 17 %, селена – 32 %.

Оценка выноса растворенной формы микроэлементов с потоком реки $R_{мэ}$ в Севастопольскую бухту выполнена в соответствии с методическими рекомендациями ²⁾ по следующей формуле:

$$R_{мэ} = C_{мэ} \cdot W, \quad (1)$$

где $C_{мэ}$ – средняя концентрация растворенной формы микроэлемента, мкг/м³, определенная в январе и феврале 2020 г.; W – месячный объем стока, м³, на основании расходов воды по гидросту с. Хмельницкое – р. Черная в январе и феврале 2020 г.

Результаты и обсуждение

Физико-географические условия западного склона Крымских гор и Байдарской долины определяют своеобразие гидрологического режима и условий формирования химического состава вод р. Черной. Многолетние исследования показали, что вода реки является слабощелочной, гидрокарбонатно-кальциевой, общая минерализация изменяется от 0.3 до 0.5 г/л [8]. В январе и феврале 2020 г. pH воды изменялся от 8.12 до 8.41 единиц. Значения солености (S , ‰) воды на ст. 1 показали, что в этом районе происходило смешение речной и морской воды. Согласно полученным данным,

²⁾ Временные методические рекомендации по расчету выноса органических, биогенных веществ, пестицидов и микроэлементов речным стоком. М. : Гидрометеиздат, 1983. 32 с.

S составила в январе 12.34, в феврале – 14.13 ‰. Ранее было отмечено, что в штилевую погоду морская вода может проходить почти на 1 км вверх по течению [11].

Концентрация микроэлементов в растворенной форме в пробах воды в январе и феврале 2020 г. представлена в табл. 1.

Таблица 1. Концентрация микроэлементов в растворенной форме C_{dis} в воде реки Черной в зимний сезон (20 января и 18 февраля) 2020 г., ПДК и отношение концентрации к кларку в речных водах по данным ³⁾

Table 1. Concentration of dissolved trace elements C_{dis} in the Chernaya River water in winter (January, 20 and February, 18) 2020, threshold limit value (TLV) and concentration ratio to the Clarke of dissolved elements in the riverine waters ³⁾

Элемент / Element	ст. 1 / St. 1	ст. 2 / St. 2	ст. 3 / St. 3	ст. 4 / St. 4	ПДК, мкг/л / TLV, µg/L	Интервал отношения C_{dis} к кларку / Ratio interval of C_{dis} to Clarke
V	<u>0.44</u> 0.20	<u>0.17</u> 0.14	<u>0.11</u> 0.13	<u>0.14</u> 0.18	1	0.113–0.444
Co	<u>0.05</u> 0.02	<u>0.01</u> *	<u>0.01</u> 0.01	<u>0.01</u> *	5	0.013–0.160
Ni	<u>1.10</u> 0.45	<u>0.41</u> 0.26	<u>0.34</u> 0.39	<u>0.42</u> 0.43	10	0.103–0.440
Cu	<u>2.11</u> 0.63	<u>0.89</u> 0.76	<u>0.61</u> 0.75	<u>0.75</u> 1.32	5	0.086–0.301
Zn	<u>11.89</u> 4.05	<u>15.00</u> 106.80	<u>4.52</u> 5.23	<u>6.79</u> 34.20	50	0.202–5.338
As	<u>0.02</u> 0.05	<u>0.07</u> 0.10	<u>0.02</u> 0.10	<u>0.01</u> 0.04	10	0.006–0.052
Mo	<u>0.89</u> 0.97	<u>0.04</u> 0.03	<u>0.03</u> 0.02	<u>0.03</u> 0.01	1	0.013–0.968
Cd	<u>0.13</u> 0.05	<u>0.02</u> 0.01	<u>0.01</u> 0.02	<u>0.01</u> 0.01	10	0.045–0.657
Pb	<u>0.49</u> *	<u>0.08</u> 0.13	<u>0.10</u> *	<u>0.12</u> 0.02	10	0.020–0.493

* ниже предела детектирования / below detection limit.

Примечание 1. Над чертой – значения, полученные 20 января, под чертой – 18 февраля.

Примечание 2. Жирным шрифтом выделена концентрация, превышающая кларк для речных вод.

Note 1. The values obtained on January 20 are above the line, those obtained on February 18 are below the line.

Note 2. The concentration exceeding the Clarke value for river waters is given in bold.

³⁾ Добровольский В. В. Основы биогеохимии. М. : Академия, 2003. 400 с.

Растворенные формы микроэлементов. В растворенной форме в воде реки определяли 10 микроэлементов: V, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Pb. Девять из них определены количественно (табл. 1).

Токсикологическая опасность воды определяется предельно допустимой концентрацией (ПДК) различных веществ. ПДК растворенной формы микроэлементов для водных объектов рыбохозяйственного назначения представлена в табл. 1. Сравнение полученных данных с ПДК свидетельствует о благоприятной токсикологической обстановке в реке в отношении ее загрязнения изучаемыми микроэлементами, так как их содержание (кроме Zn в двух точках) было существенно ниже ПДК.

Распределение концентрации данных микроэлементов по течению реки было неравномерным. На ст. 1 в январе наблюдалось резкое увеличение концентрации по сравнению со ст. 2: от 2.5 раз для V, Ni, Cu и до шести раз для Cd и Pb (табл. 1). В феврале растворенная форма была обнаружена не для всех микроэлементов, а повышенное содержание на ст. 1 по сравнению с остальными районами, наблюдалось для трех микроэлементов: Cd, Mo, As.

Причиной повышения концентрации на ст. 1 может быть изменение формы элементов при смене гидрохимических параметров воды в зоне смешения пресной и морской воды. Известно, что увеличение концентрации растворенных форм тяжелых металлов при повышении минерализации воды обусловлено образованием прочных комплексов с минеральной составляющей воды, что, в свою очередь, приводит к удерживанию металлов в воде и активизации процессов десорбции их подвижных форм с поверхности взвешенных частиц [14]. К природным факторам может добавиться дополнительное внесение в воду реки микроэлементов при антропогенном воздействии на водосборную территорию. Так, в 3.4 км от устья р. Черной функционируют выпуски оборотных вод КОС 11 с объемом стока 600 тыс. м³/год и промывных вод гидроузла № 3, что приводит к загрязнению устья реки различными веществами [6]. Ранее было показано, что в нижнем течении реки антропогенные источники увеличивают поступление в бухту минерального фосфора и азота до 48 и 52 % соответственно относительно их содержания в районе замыкающего створа в реке (гидропост с. Хмельницкое) [9].

Наибольший градиент концентрации по течению реки определен для Mo. В районе ст. 1 его содержание составило 0.89 и 0.97 мкг/л и превышало концентрацию на других участках реки в 23 раза в январе и в 30 раз – в феврале. В соленых водах Mo относится к консервативным элементам, т. е. его концентрация в морской воде неизменна в пространстве и времени. Время жизни таких консервативных элементов превышает время жизни морской воды и составляет по данным [15] приблизительно 40 000 лет. В пресноводных экосистемах со значительными градиентами гидрохимических параметров одной из причин изменения концентрации Mo может быть его легкая сорбируемость кремнекислотой с образованием кремнемолибденовых комплексов. В наших исследованиях для кремнекислоты определен обратный молибдену градиент концентрации: на ст. 1, где речная вода смешивается с морской, содержание кремнекислоты в январе было ниже в 1.5 раза (643 мкг/л), чем в других точках отбора выше по течению (в среднем 982 мкг/л, $n = 3$), в феврале – в 2.7 раз (634 и 1730 мкг/л соответственно, $n = 3$).

Для концентрации Мо и кремнекислоты была определена значимая отрицательная связь ($r = -0.7$).

Концентрации таких элементов, как As и Zn, в воде реки также изменялись в значительных диапазонах, но для них не обнаружено определенных тенденций распределения.

Экологическую оценку концентрации растворенных форм микроэлементов в реке проводили сравнением с их среднемировым содержанием в речных водах. По сравнению с кларком речных вод³⁾, вода р. Черной оказалась обедненной растворенными формами V, Ni, Cu, Pb, As, Mo, Cd, Co, что говорит о невысоком в экологическом отношении содержании всех обнаруженных микроэлементов, кроме цинка (табл. 1). Содержание Zn изменялось от 4.52 до 106.77 мкг/л и на ст. 2 и 4 в феврале превысило среднее содержание в реках мира (20 мкг/л³⁾) в 5.3 и 1.7 раз соответственно. Локальное повышение концентрации растворенной формы цинка на двух станциях указывает на его поступление из точечных источников загрязнения. К повышению концентрации растворенных форм металлов приводит смыв из поверхностного слоя почв с водосборной площади [16]. Для сравнения: в воде р. Биюк-Карасу в районе г. Белогорска содержание растворенных форм Zn в 2018 г. также превышало среднемировое значение и достигало 36, а в нижнем течении – 30 мкг/л [17].

Сравнение концентрации микроэлементов в воде рек Черной, Салгир и дельтового участка Волги (табл. 2) показало, что в р. Черной среднее содержание всех микроэлементов было ниже, что свидетельствует о меньшей техногенной нагрузке на регион ее водосбора. Также полученные в работе концентрации растворенных форм V, Co, Ni, Cu, As, Mo, Cd и Pb были ниже по сравнению со средними для рек мира (табл. 1 и 2). Это дает основание полагать, что вода р. Черной в зимний сезон 2020 г. не была подвержена загрязнению растворенными соединениями данных элементов, за исключением цинка.

Содержание микроэлементов во взвешенном веществе воды реки Черной. Концентрация микроэлементов во взвешенном веществе в воде реки на ст. 1 и 4 представлена в табл. 3.

Наиболее значительная концентрация микроэлементов во взвешенной форме, как и в растворенной, обнаружена для Zn и Cu. Особенно высоким содержанием данных микроэлементов характеризуется устьевая часть реки на ст. 1. Анализ соотношения концентрации микроэлементов во взвешенной и растворенной формах на ст. 1 и 4 показывает, что концентрация всех микроэлементов во взвеси превысила концентрацию в растворенной форме от 4 раз для Mo до $1.5 \cdot 10^4$ для Pb (рис. 2).

Содержание Cu, Zn, Pb и Cd во взвеси р. Черной значительно превышало среднее содержание этих микроэлементов во взвешенном веществе рек мира. При этом в январе наблюдалось более значительное превышение, чем в феврале. Неравномерность содержания взвешенных форм микроэлементов может быть связана с различными объемами поверхностного стока, поставляющего в реку основную массу взвешенного вещества. На загрязненность микроэлементами поверхностного стока оказывают влияние многие факторы: плотность населения и образуемые им объемы бытовых стоков, движение

Таблица 2. Концентрация микроэлементов в растворенной форме в воде рек Крыма, Юга России и среднемировые значения
 Table 2. Concentrations of dissolved trace elements in water of rivers of Crimea, Southern Russia and the world averages

Река, район / River, area	Период наблюдений / Observation period	Концентрация растворенных форм металлов, мкг/л / Dissolved metals concentration, µg/L										Источник / Reference	
		Pb	Cu	Zn	Cd	V	Co	Ni	Mo				
Биюк-Карасу, верховье / Biюk-Karasu, upper reach		0.80	2.80	*	-	-	-	-	-	-	-	-	
Биюк-Карасу, г. Белогорск / Biюk-Karasu, city of Belogorsk	2018	24.00	1.00	36.00	2-3	-	-	-	-	-	-	-	[17]
Биюк-Карасу, нижнее течение / Biюk-Karasu, lower reach		20.00	-	30.00	-	-	-	-	-	-	-	-	
Бассейн Салгира / Salgir River basin	2015-2016	0.10	2.10	6.10	0.02	2.5	0.4	3.1	1.1				[18]
Дельта Волги / Volga River delta	1995-2004 / 2007, август / Aug.	2.56 / 0.05	5.97 / 0.63	36.90 / 0.30	0.73 / -	-	-	6.5 / -	-	-	-	-	[19]
Среднемировые значения в речной воде / World averages in river water	-	1.00	7.00	20.00	0.20	1.0	0.2	2.5	0.9				по работе ³⁾ / as per work ³⁾

* не обнаружено / not detected.

Таблица 3. Содержание микроэлементов во взвешенном веществе в воде реки Черной в феврале 2020 г., среднемировые концентрации микроэлементов во взвеси в реках [20] и кларки в почвах Крыма [1]

Table 3. The trace elements content in suspended matter in the Chernaya River water in February 2020, the world average concentrations of trace elements in suspended matter in rivers [20] and Clarkes in soils of Crimea [1]

Элемент / Element	Концентрация, мг/кг / Concentration, mg/kg		Среднее для рек мира [20], мг/кг / Average for rivers of the world [20], mg/kg	Кларки в почве Крыма [1], мг/кг / Clarkes in soils of Crimea [1], mg/kg
	ст. 1 / St. 1	ст. 4 / St. 4		
V	58	69	118	100
Co	14	16	19	14
Ni	76	33	50	30
Cu	877	324	45	50
Zn	1273	366	130	50
As	14	16	–	<i>1.7</i>
Se	9	9	–	<i>0.4</i>
Mo	1	*	1.8	1
Cd	5	7	0.5	0.3
Pb	196	99	25	12.5

* ниже предела детектирования / below detection limit.

Примечание. Курсивом отмечены кларки в земной коре [1]

Note. Clarkes in the Earth's crust are given in italics [1].

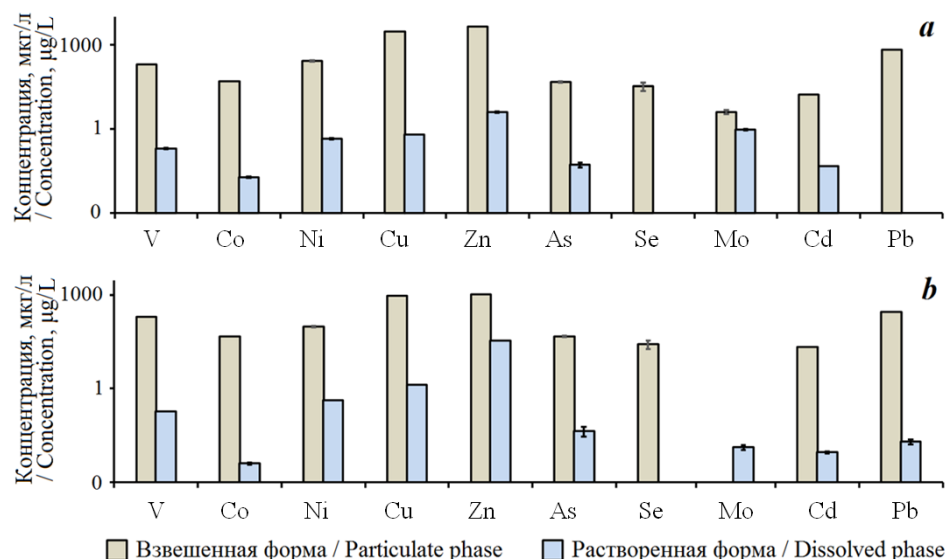


Рис. 2. Концентрация микроэлементов в растворенной и взвешенной форме в воде р. Черной на ст. 1 (а) и 4 (б) в зимний сезон 2020 г.

Fig. 2. Concentrations of trace elements in dissolved and particulate phases in the Chernaya River water at stations 1 (a) and 4 (b) in winter 2020

транспорта, наличие промышленных площадок, смывы с которых могут иметь специфические примеси данных тяжелых металлов.

Нормативы содержания микроэлементов для взвешенного вещества не разработаны, поэтому при оценке степени загрязнения ими воспользуемся региональными фоновыми показателями для почв Крыма [1]. Проведенное сравнение полученных результатов показало, что содержание Zn, Cu, Pb, Cd, As, Se и Ni повышено, что может быть связано с влиянием как природных, так и антропогенных факторов. К природным факторам относится поступление микроэлементов из почв, грунтов и донных отложений, при котором существенное значение имеет геологическое строение территории и прежде всего химический состав твердых объектов. Однако отсутствие корреляционной связи между концентрацией микроэлементов во взвеси и кларками в почвах (рис. 3) говорит о превалировании дополнительных источников поступления микроэлементов в воду реки.

Рассмотрим возможные антропогенные источники поступления отдельных микроэлементов в реку. Отмеченное значительное превышение содержания Cu относительно кларка в почвах Крыма в 17.57 раз на ст. 1 и в 6.47 раз на ст. 4 может быть вызвано широким применением на виноградниках медьсодержащих ядохимикатов [21]. Такая ситуация с повышенной концентрацией Cu наблюдается и в большинстве крымских рек [18].

Концентрация взвешенной формы свинца превышала концентрацию растворенной формы в 15 000 раз, что связано с преимущественно малой растворимостью его соединений и их значительными сорбционными свойствами. Высокое содержание взвешенных форм Pb может быть обусловлено сжиганием углей с образованием аэрозолей с повышенным содержанием Pb, стоками предприятий на водосборной площади и загрязнением от автомобильного транспорта [22].

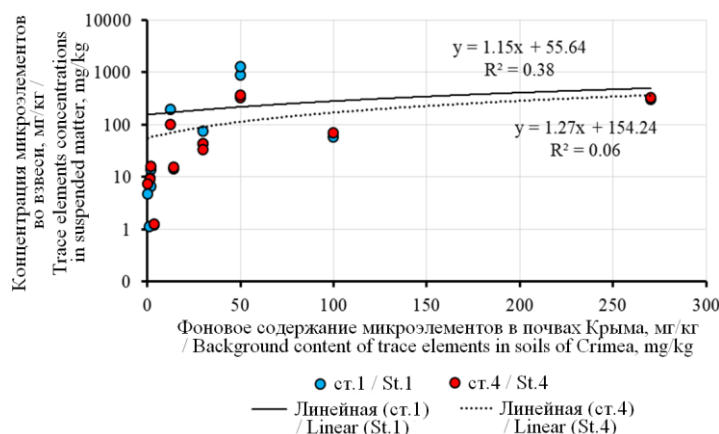


Рис. 3. Соотношение концентрации микроэлементов во взвеси в воде р. Черной и их фонового содержания в почвах Крыма

Fig. 3. Ratio of the trace elements concentrations in suspended matter and water of the Chernaya River and their background content in soils of Crimea

Мышьяк и селен относятся к элементам первого класса опасности, поэтому данные об уровнях их содержания в воде р. Черной представляют особую значимость. В настоящее время их кларки в почвах Крыма считаются неустановленными, в литературных источниках для селена приводят интервалы допустимых уровней от 0.125 до 0.4 мг/кг, а для мышьяка – от 5 до 19 мг/кг в зависимости от типа почв [23]. Результаты наших исследований показали, что эти микроэлементы в основном находятся в воде во взвешенной форме. В растворенной форме мышьяк был определен в очень невысокой концентрации, а уровень растворенного селена был ниже предела обнаружения используемого метода. Концентрации взвешенных форм как As, так и Se на ст. 1 и 4, несмотря на значительное расстояние между станциями, были одинаковыми, что, по-видимому, указывает на единый источник поступления этих микроэлементов в воду реки. Содержание мышьяка не превышало допустимую норму, а селена – было выше в 20 раз. Известно, что антропогенными источниками поступления селена в окружающую среду являются сжигание ископаемого топлива, внесение фосфатных удобрений или использование в качестве удобрений осадков сточных вод [24].

Оценка выноса микроэлементов в бухту с потоком р. Черной. Среднемноголетнее значение стока р. Черной составляет 56 млн м³ в год, или 1.79 м³/с [9]. Во время работ расход воды, по данным ФГБУ «Крымское УГМС», был существенно меньше среднемноголетнего для зимнего сезона и составлял в среднем 1.18 и 1.25 м³/с в январе и феврале 2020 г. соответственно.

Расчеты по оценке выноса микроэлементов в растворенной форме с потоком р. Черной в Севастопольскую бухту проведены на основании их концентрации на ст. 2, где вода реки приобретает тот состав растворенных микроэлементов, с которым она поступает в устьевую зону бухты. Оценка выноса микроэлементов во взвешенной форме проведена при условии постоянного их содержания во взвеси на основании выноса взвеси р. Черной, который, по данным [25], составляет 570 000 кг/год, и средней концентрации микроэлементов во взвеси на ст. 1 и 4. Вынос микроэлементов с потоком реки представлен в табл. 4.

Т а б л и ц а 4. Оценка поступления микроэлементов в растворенной и взвешенной форме $R_{мэ}$ в бухту Севастопольскую с потоком р. Черной (кг/год)

Table 4. Estimation of dissolved and particulate trace elements income R_{me} to the Sevastopol Bay with the Chernaya River inflow (kg/yr)

Форма микро- элементов / Element form	$R_{мэ}$, кг/год / R_{me} , kg/yr									
	V	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Pb
Растворенная / Dissolved	8.8	6.3	18.7	46.0	911	4.7	*	1.9	0.7	6.0
Во взвеси / Suspended	36.1	8.5	31.1	342.1	467	8.5	5.3	0.6	3.4	84.3

* не обнаружено / not detected.

В результате оценки выноса микроэлементов в растворенной форме с речным стоком в Севастопольскую бухту наибольшее значение зафиксировано у Zn (911 кг/год), наименьшее – у Cd (0.7 кг/год). Сравнение выноса различных форм микроэлементов с речным стоком показывает, что, за исключением Zn и Mo, поступление микроэлементов со взвешенным веществом превысило поток в растворенной форме от 1.3 (для Co) до 14 раз (для Pb).

Заключение

Выполнены исследования микроэлементов V, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Pb во взвеси и в растворенной форме в воде реки Черной в зимний сезон 2020 г. Установлено, что в воде реки содержание в растворенной форме всех микроэлементов, кроме Zn, существенно ниже среднемировых значений для речных вод. Анализ соотношения концентраций микроэлементов во взвешенной и растворенной формах показал, что концентрация всех микроэлементов во взвеси превысила их концентрацию в растворенной форме во много раз: от 4 раз для Mo до $1.5 \cdot 10^4$ для Pb. Концентрация Cu, Zn, Pb и Cd во взвешенной форме значительно превысила средние значения концентрации в реках мира и кларки в почвах Крыма. Слабая корреляционная связь между концентрацией микроэлементов во взвеси и кларками в почвах и неравномерность их содержания по течению реки свидетельствуют о том, что кроме смыва с территории водосборного бассейна имеются дополнительные антропогенные источники поступления микроэлементов в воду реки.

Впервые выполнены оценки поступления микроэлементов в растворенной форме и во взвеси с речным стоком в б. Севастопольскую. За исключением Zn и Mo, поступление микроэлементов со взвешенным веществом превысило их поток в растворенной форме от 1.3 (для Co) до 14 раз (для Pb).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Геохимия окружающей среды / Ю. Е. Саэт [и др.]. М. : Недра, 1990. 335 с. URL: http://www.nparso.ru/images/docs/Sayet_Revich_Yanin.pdf (дата обращения: 16.08.2020).
2. Крайнов С. Р., Рыженко Б. Н., Швец В. М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М. : Наука, 2004. 677 с.
3. Будников Г. К. Тяжелые металлы в экологическом мониторинге водных систем. Изд. КГУ, 1998. 270 с.
4. Дривер Дж. Геохимия природных вод. М. : Мир, 1985. 440 с.
5. Gordeev V. V., Tsirkunov V. V. River fluxes of dissolved and suspended substances // A water quality assessment of the former Soviet Union / V. Kimstach, M. Meybeck, E. Varoudy, eds. London : E and FN Spon, 1998. P. 311–350.
6. Кондратьев С. И. Исследование гидрохимической структуры реки Черной (Крым) в 2006–2011 гг. // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. 2014. Вып. 28. С. 176–185.
7. Миньковская Р. Я. Геофизическая характеристика устьевой области реки Черной (Севастопольский регион) // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. Севастополь : ЭКОСИ-Гидрофизика, 2008. Вып. 17. С. 194–214.
8. Ovsyany, E. I., Orekhova, N. A. Hydrochemical regime of the river Chernaya (Crimea): environmental aspects // Physical Oceanography. 2018. Vol. 25, iss. 1. P. 77–88. doi:10.22449/1573-160X-2018-1-77-88

9. Сток реки Черной как фактор формирования водно-солевого режима и экологического состояния Севастопольской бухты / Е. И. Овсяный [и др.] // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. Севастополь : ЭКОСИ-Гидрофизика, 2007. Вып. 15. С. 57–65.
10. *Совга Е. Е., Хмара Т. В.* Зимние паводки на реке Черная как источник поступления биогенных элементов в куттовую часть Севастопольской бухты // Моря России: фундаментальные и прикладные исследования. Тезисы докладов Всероссийской научной конференции. Севастополь : МГИ, 2019. С. 276–278. URL: http://conf.mhi-ras.ru/archive/2019/morya_rossii-2019_tezisy.pdf (дата обращения: 17.08.2020).
11. *Болтачев А. Р., Карпова Е. П., Данилюк О. Н.* Особенности термохалинных параметров и ихтиоценоза эстуария реки Черная (Севастопольская бухта) // Морской экологический журнал. 2010. Т. 9, № 2. С. 23–36.
12. *Новиков Д. А., Черных А. В., Дульцев Ф. Ф.* Новый взгляд на гидрогеологические условия города федерального значения Севастополь // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2019. Т. 330, № 8. С. 105–122. doi:10.18799/24131830/2019/8/2217
13. *Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М.* Экстракционное концентрирование. М. : Химия, 1971. 272 с.
14. *Линник П. Н., Набиванец Б. И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л. : Гидрометеиздат, 1986. 268 с.
15. *Гордеев В. В., Лисицын А. П.* Геохимическое взаимодействие пресноводной и морской гидросфер // Геология и геофизика. 2014. Т. 55, № 5–6. С. 721–744.
16. *Папина Т. С.* Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду: вода – взвешенное вещество – донные отложения речных экосистем: Аналитический обзор. Новосибирск, 2001. 58 с. (Сер. Экология ; вып. 62). URL: http://www.spsl.nsc.ru/download/ecology/V_62.pdf (дата обращения: 17.08.2020).
17. *Иванютин Н. М., Подвалова С. В.* Оценка современного экологического состояния реки Биюк-Карасу // Вода и экология: проблемы и решения. 2019. № 1 (77). С. 54–63. doi:10.23968/2305-3488.2019.24.1.54-63
18. Тяжелые металлы в Симферопольском водохранилище / М. М. Котвица [и др.] // Современные проблемы водохранилищ и их водосборов: труды VI Международной научно-практической конференции (г. Пермь 29 мая – 1 июня 2017 г.): в 3 т. Т. 2 : Качество воды. Геоэкология. Пермский государственный национальный исследовательский университет. Пермь, 2017. С. 91–95.
19. Тяжелые металлы в системе «дельта Волги Северный Каспий» / Е. В. Островская [и др.] // Юг России: экология, развитие. 2008. № 4. С. 133–139.
20. *Савенко В. С.* Химический состав взвешенных наносов рек мира. М. : ГЕОС, 2006. 175 с.
21. Эколого-геохимические особенности аквальных ландшафтов рек Крымского полуострова в зимний период / М. А. Билык [и др.] // Исследования молодых географов: сборник статей участников секции «Экспедиционные исследования» Международной молодежной научной конференции «Ломоносов-2015» / под ред. Н. Л. Фроловой, М. Д. Горячко. М., 2015. С. 99–104.
22. *Линник П. Н., Жежеря В. А.* Содержание и формы миграции свинца в поверхностных водах // Гидробиологический журнал. 2016. Т. 52, № 5. С. 95–118.
23. *Водяницкий Ю. Н.* Нормативы содержания тяжелых металлов и металлоидов в почвах // Почвоведение. 2012. № 3. С. 368–375.

24. Голубкина Н. А., Синдирева А. В., Зайцев В. Ф. Внутрорегиональная вариабельность селенового статуса населения // Юг России: экология, развитие. 2017. Т. 12, № 1. С. 107–127.
25. Гордеев В. В. Особенности геохимии речного стока в Черное море // Система Черного моря. М. : Научный мир, 2018. Гл. 3.1. С. 247–286. <https://doi.org/10.29006/978-5-91522-473-4.2018.247-286>

Сведения об авторах:

Малахова Людмила Васильевна – ведущий научный сотрудник, Институт биологии южных морей им. А. О. Ковалевского РАН (299011, Россия, г. Севастополь, пр. Нахимова, 2), кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, **ORCID ID: 0000-0001-8810-7264, Scopus Author ID: 35604200900, ResearcherID: E-9401-2016, malakhovalv@ibss-ras.ru**

Проскурнин Владислав Юрьевич – младший научный сотрудник, Институт биологии южных морей им. А. О. Ковалевского РАН (299011, Россия, г. Севастополь, пр. Нахимова, 2), **ORCID ID: 0000-0002-2176-9228, Scopus Author ID: 55653290000, ResearcherID: H-4611-2018, v.proskurnin@imbr-ras.ru**

Егоров Виктор Николаевич – и. о. научного руководителя, академик РАН, Институт биологии южных морей им. А. О. Ковалевского РАН (299011, Россия, г. Севастополь, пр. Нахимова, 2), доктор биологических наук, профессор, **ORCID ID: 0000-0002-4233-3212, Scopus Author ID: 7202505157, ResearcherID: F-2541-2016, egorov.ibss@yandex.ru**

Чужикова-Проскурнина Ольга Дмитриевна – ведущий инженер, Институт биологии южных морей им. А. О. Ковалевского РАН (299011, Россия, г. Севастополь, пр. Нахимова, 2), **ORCID ID: 0000-0002-4518-2624, Scopus Author ID: 57205198922, ResearcherID: X-4583-2019, olga88.chp@ya.ru**

Бобко Николай Иванович – младший научный сотрудник, Институт биологии южных морей им. А. О. Ковалевского РАН (299011, Россия, г. Севастополь, пр. Нахимова, 2), **Scopus Author ID: 57191094425, ResearcherID: H-3480-2016, ni.bobko@yandex.ru**

Заявленный вклад авторов:

Малахова Людмила Васильевна – обзор литературы по проблеме исследования, отбор проб, анализ результатов и их интерпретация, описание результатов исследования, обсуждение результатов работ, формулирование заключения, подготовка текста статьи

Проскурнин Владислав Юрьевич – отбор проб, пробоподготовка и проведение масс-спектрометрического анализа микроэлементов, контроль качества полученных результатов, написание методической части рукописи, доработка рукописи

Егоров Виктор Николаевич – общее научное руководство исследованием, формулировка цели и задач комплексного исследования, обсуждение результатов работ, редактирование рукописи

Чужикова-Проскурнина Ольга Дмитриевна – пробоподготовка и масс-спектрометрический анализ микроэлементов

Бобко Николай Иванович – проведение гидрохимических работ

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

REFERENCES

1. Saet, Yu.E., Revich, B.A., Yanin, E.P., Smirnova, R.S., Basharkevich, I.L., Onishchenko, T.L., Pavlova, L.N., Trefilova, N.Ya., Achkasov, A.I. and Sarkisyan, S.Sh., 1990. [*Geochemistry of the Environment*]. Moscow: Nedra, 335 p. (in Russian).
2. Kraynov, S.R., Ryzhenko, B.N. and Shvets, V.M., 2004. [*Geochemistry of Ground Waters. Theoretical, Applied and Environmental Aspects*]. Moscow: Nauka, 677 p. (in Russian).
3. Budnikov, G.K., 1998. [*Heavy Metals in the Environmental Monitoring of Water Systems*]. KSU, 270 p. (in Russian).
4. Drever, J.I., 1982. *Geochemistry of Natural Waters*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 388 p.
5. Gordeev, V.V. and Tsirkunov, V.V., 1998. River Fluxes of Dissolved and Suspended Substances. In: V. Kimstach, M. Meybeck, E. Baroudy, eds., 1998. *A Water Quality Assessment of the Former Soviet Union*. London: E and FNSpon, pp. 311–350.
6. Kondratiev, S.I., 2014. [A Study of the Hydrochemical Structure of the Chernaya River (Crimea) in 2006–2011]. In: MHI, 2014. *Ekologicheskaya Bezopasnost' Pribrezhnykh i Shel'fovykh Zon i Kompleksnoe Ispol'zovanie Resursov Shel'fa* [*Ecological Safety of Coastal and Shelf Zones and Comprehensive Use of Shelf Resources*]. Sevastopol: MHI. Iss. 28, pp. 176–185 (in Russian).
7. Minkovskaya, R.Ya., 2008. Geophysical Characteristics of Mouth Area of the Chernaya River. In: MHI, 2008. *Ekologicheskaya Bezopasnost' Pribrezhnykh i Shel'fovykh Zon i Kompleksnoe Ispol'zovanie Resursov Shel'fa* [*Ecological Safety of Coastal and Shelf Zones and Comprehensive Use of Shelf Resources*]. Sevastopol: MHI. Iss. 17, pp. 194–214 (in Russian).
8. Ovsyany, E.I. and Orekhova, N.A., 2018. Hydrochemical Regime of the River Chernaya (Crimea): Environmental Aspects. *Physical Oceanography*, 25(1), pp. 77–88. doi:10.22449/1573-160X-2018-1-77-88
9. Ovsyany, E.I., Artemenko, V.M., Romanov, A.S. and Orekhova, N.A., 2007. The Chernaya River Discharge as a Factor Affecting the Water-Salt Regime Forming and Ecological State of the Sevastopol Bay. In: MHI, 2007. *Ekologicheskaya Bezopasnost' Pribrezhnykh i Shel'fovykh Zon i Kompleksnoe Ispol'zovanie Resursov Shel'fa* [*Ecological Safety of Coastal and Shelf Zones and Comprehensive Use of Shelf Resources*]. Sevastopol: MHI. Iss. 15, pp. 57–65 (in Russian).
10. Sovga, E.E. and Khmara, T.V., 2019. [Winter Floods on the Chernaya River as a Source of Nutrients for the Apex of the Sevastopol Bay]. In: MHI, 2019. *All-Russian Scientific Conference Seas of Russia: Fundamental and Applied Research (23–28 September, Sevastopol): Conference Proceedings*. Sevastopol, 2019, pp. 276–278 (in Russian).
11. Boltachev, A.R., Karpova, E.P. and Danilyuk, O.N., 2010. Peculiarities of Thermohaline Parameters and Ichthyocenosis of the Chernaya River Estuary (the Sevastopol Bay). *Marine Ecological Journal*, 9(2), pp. 23–36 (in Russian).
12. Novikov, D.A., Chernykh, A.V. and Dultsev, F.F., 2019. New Look at Hydrogeological Conditions of the Federal City of Sevastopol. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo-Resource Engineering*, 330(8), pp. 105–122. doi:10.18799/24131830/2019/8/2217 (in Russian).
13. Zolotov, Yu.A. and Kuzmin, N.M., 1971. [*Extraction Concentration*]. Moscow: Khimiya, 272 p. (in Russian).

14. Linnik, P.N. and Nabivanets, B.I., 1986. [*Forms of Metal Migration in Fresh Surface Waters*]. Leningrad: Gidrometeoizdat, 272 p. (in Russian).
15. Gordeev, V.V. and Lisitzyn, A.P., 2014. Geochemical Interaction between the Freshwater and Marine Hydrospheres. *Russian Geology and Geophysics*, 55(5–6), pp. 562–581. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2014.05.004>
16. Papina, T.S., 2001. *Transport and Peculiarities of Heavy Metals Distribution in the Row: Water – Suspended Substance – River Ecosystems Sludge: Analytical Review. Series: Ecology, Iss. 62*. Novosibirsk, 58 p. (in Russian).
17. Ivanyutin, N.M. and Podovalova, S.V., 2019. Assessment of the Biyuk-Karasu River Current Ecological State. *Water and Ecology*, 1(77), pp. 54–63. doi:10.23968/2305-3488.2019.24.1.54-63 (in Russian).
18. Kotvitsa, M.M., Lychagin, M.Yu., Tkachenko, A.N. and Tkachenko, O.V., 2017. Heavy Metals in the Simferopol Reservoir. In: A. B. Kitaev, ed., 2017. *Current Issues of Reservoirs and their Catchment Areas: Proceedings of the VI International Scientific Practical Conference (Perm, May, 29 June, 1, 2017): in 3 Vols. Vol. 2: Water Quality. Geoecology*. Perm: Perm State University, pp. 91–95 (in Russian).
19. Ostrovskaya, E.V., Brekhovskikh, V.F., Volkova, Z.V., Monakhov, S.K., Kurapov, A.A. and Kocharan, A.G., 2008. Heavy Metals in System “Delta of Volga – Northern Caspian Sea”. *The South of Russia: Ecology, Development*, (4), pp. 156–163 (in Russian).
20. Savenko, V.S., 2006. [*The Chemical Composition of Suspended Sediment of the Rivers of the World*]. Moscow: GEOS, 173 p. (in Russian).
21. Bilyk, M.A., Vasiullina, A.I., Lobanov, A.A., Ljumens, M.Kh., Vasilchuk, D.Yu., Gavrilova, V.I., Kiseleva, A.K., Andreev, R.S., Dobrinsky, N.S., Terskaya, E.V., Tkachenko, O. B. and Tkachenko, A. L., 2015. Ecological and Geochemical Features of the Aquatic Landscapes of the Rivers of the Crimean Peninsula in the Winter. In: N. L. Frolova and M. D. Goryachko, eds., 2015. [*Studies of Young Geographers: Collection of Articles of Participants in the “Expeditionary Research” Section of the International Youth Scientific Conference “Lomonosov-2015”*]. Moscow: APR, pp. 99–104 (in Russian).
22. Linnik, P.N. and Zhezherya, V.A., 2017. Content and Forms of Lead Migration in Surface Waters. *Hydrobiological Journal*, 53(1), pp. 87–108. doi:10.1615/HydrobJ.v53.i1.90
23. Vodyanitskii, Y.N., 2012. Standards for the Content of Heavy Metals and Metalloids in Soils. *Eurasian Soil Science*, 45(3), pp. 321–328. doi:10.1134/S1064229312030131
24. Golubkina, N.A., Sindireva, A.V., Zaitsev, V.F., 2017. Interregional Variability of the Human Selenium Status. *Ecology of the South of Russia*, 12(1), pp. 107–127.
25. Gordeev, V.V., 2018. Features of River Flow Geochemistry in the Black Sea. In: A. P. Lisitsin, ed., 2018. *The Black Sea System*. Moscow: Scientific World. Ch. 3.1, pp. 247–286. <https://doi.org/10.29006/978-5-91522-473-4.2018.247-286> (in Russian).

About the authors:

Ludmila V. Malakhova, Leading Research Associate, A. O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas of RAS (2 Nakhimov Av., Sevastopol, 299011, Russian Federation), Ph.D. (Biol.), **ORCID ID: 0000-0001-8810-7264**, **Scopus Author ID: 35604200900**, **ResearcherID: E-9401-2016**, malakhovalv@ibss-ras.ru

Vladislav Yu. Proskurnin – Junior Research Associate, A. O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas of RAS (2 Nakhimov Av., Sevastopol, 299011, Russian Federation), **ORCID ID: 0000-0002-2176-9228**, **Scopus AuthorID: 55653290000**, **ResearcherID: H-4611-2018**, v_proskurnin@ibss-ras.ru

Victor N. Egorov – Acting Research Supervisor, Academician of RAS, A. O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas of RAS (2 Nakhimov Av., Sevastopol, 299011, Russian Federation), Dr.Sci. (Biol.), Professor, **ORCID ID: 0000-0002-4233-3212**, **Scopus AuthorID: 7202505157**, **ResearcherID: F-2541-2016**, *egorov.ibss@yandex.ru*

Olga D. Chuzhikova-Proskurnina – Leading Engineer, A. O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas of RAS (2 Nakhimov Av., Sevastopol, 299011, Russian Federation), **ORCID ID: 0000-0002-4518-2624**, **Scopus AuthorID: 57205198922**, **ResearcherID: X-4583-2019**, *olga88.chp@ya.ru*

Nikolay I. Bobko – Junior Research Associate, A. O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas of RAS (2 Nakhimov Av., Sevastopol, 299011, Russian Federation), **Scopus AuthorID: 57191094425**, **ResearcherID: H-3480-2016**, *ni.bobko@yandex.ru*

Contribution of the authors:

Ludmila V. Malakhova – review of literature on the research topic, analysis of the results and interpretation thereof, processing and description of the study results, discussion of the study results, drawing conclusions, article text preparation and refinement

Vladislav Yu. Proskurnin – sampling, sample treatment and mass-spectrometric analysis of trace elements, quality control of the results, description of the technique used in the manuscript, manuscript revision

Victor N. Egorov – general scientific supervising of the research, formulation of the goals and objectives for a comprehensive research, study results discussion, manuscript editing

Olga D. Chuzhikova-Proskurnina – sample treatment and mass-spectrometric analysis of trace elements

Nikolai I. Bobko – hydrochemical analysis

All the authors have read and approved the final manuscript.