

Особенности накопления макро- и микроэлементов в донных отложениях прибрежных акваторий Крыма (Черное море) с различной интенсивностью водообмена по данным РФА

Е. А. Котельянец

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

Поступила 20.03.2021 г.; принята к публикации 28.04.2021 г.; опубликована 25.06.2021 г.

Проанализированы содержание и особенности пространственного распределения макро- и микроэлементов в донных отложениях севастопольских бухт, Феодосийского залива и Керченского пролива. Отбор проб донных отложений проводили с 2005 по 2008 г., а также в 2015, 2016, и 2018 гг. Концентрации макро- (Ti, Fe, Mn) и микроэлементов (As, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, V, Sr) определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре Спектроскан МАКС-G. Максимальное содержание Cr, Co, Ni, Zn, Pb, Sr, превышающее геохимический фон, обнаружено в акваториях с затрудненным водообменом, к которым относятся подверженные интенсивному антропогенному воздействию бухты Севастопольского региона: Южная, бухта Голландия и Килен-бухта. В Казачьей бухте, наименее загрязненной в системе севастопольских бухт, содержание Cr, Co, Ni, Zn, Pb, As, Sr также было повышенным относительно их геохимического фона. На примере Балаклавской бухты показано влияние локальных источников загрязнения (сток р. Балаклавки и неочищенные муниципальные стоки) на распределение микроэлементов. Севастопольские бухты характеризуются высокими концентрациями исследуемых элементов в донных осадках. В таких акваториях с интенсивным водообменом, как Феодосийский залив и Керченский пролив, концентрация исследуемых элементов, за исключением Ni, Zn и Cr, в среднем не превышала геохимического фона открытых районов шельфа Черного моря.

Ключевые слова: донные отложения, макроэлементы, микроэлементы, тяжелые металлы, интенсивность водообмена, рентгенофлуоресцентный анализ, прибрежная зона Крыма, Черное море.

Благодарности: работа выполнена в рамках государственного задания по теме № 0827-2021-0004 «Прибрежные исследования», а также при поддержке гранта РФФИ № 18-45-920007.

Для цитирования: Котельянец Е. А. Особенности накопления макро- и микроэлементов в донных отложениях прибрежных акваторий Крыма (Черное море) с различной интенсивностью водообмена по данным РФА // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. 2021. № 2. С. 106–120. doi:10.22449/2413-5577-2021-2-106-120

© Котельянец Е. А., 2021



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

Peculiarities of Macro- and Microelement Accumulation in Bottom Sediments of the Crimean Coastal Water Areas (the Black Sea) with Different Water Exchange Intensity based on XRF Data

E. A. Kotelyanets

Marine Hydrophysical Institute of RAS, Sevastopol, Russia
e-mail: plistus@mail.ru

Submitted 20.03.2021; revised 28.04.2021; published 25.06.2021

The paper analyzes content and spatial distribution peculiarities of macro- and microelements in the bottom sediments of Sevastopol bays, Feodosiya Gulf and Kerch Strait. Bottom sediment sampling was performed from 2005 to 2008 as well as in 2015, 2016, and 2018. Concentrations of macro- (Ti, Fe, Mn) and microelements (As, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, V, Sr) were studied by X-ray fluorescence analysis using Spectroscan MAKS-G spectrometer. The maximal content of Cr, Co, Ni, Zn, Pb, Sr exceeding the geochemical background was found in the water areas with difficult water exchange, which include bays of the Sevastopol region under intense anthropogenic influence: the Yuzhnaya Bay, Gollandiya Bay and Kilen-Bay. In the Kazachya Bay, the least polluted in the Sevastopol bay system, the content of Cr, Co, Ni, Zn, Pb, As, Sr also exceeded their geochemical background. As illustrated by the Balaklava Bay, the paper shows the influence of local pollution sources (the Balaklavka River runoff and municipal waste water) on the microelement distribution. Sevastopol bays are characterized by high concentrations of the studied elements in the bottom sediments. In the water areas with active water exchange, i. e. Feodosiya Gulf and Kerch Strait, concentration of the studied elements, except for Ni, Zn and Cr, did not exceed on the average the geochemical background of the open Black Sea shelf areas.

Keywords: bottom sediments, macroelements, microelements, heavy metals, water exchange intensity, X-ray fluorescence analysis, Crimean coastal zone, Black Sea.

Acknowledgements: the work was performed under state order no. 0827-2021-0004 on topic “Coastal studies” and funded by the RFBR grant no. 18-45-920007.

For citation: Kotelyanets, E.A., 2021. Peculiarities of Macro- and Microelement Accumulation in Bottom Sediments of the Crimean Coastal Water Areas (the Black Sea) with Different Water Exchange Intensity based on XRF Data. *Ecological Safety of Coastal and Shelf Zones of Sea*, (2), pp. 106–120. doi:10.22449/2413-5577-2021-2-106-120 (in Russian).

Введение

Прибрежная зона Крыма характеризуется значительным ресурсным потенциалом, включающим биологические, минеральные и рекреационные ресурсы, использование которых создает интенсивную антропогенную нагрузку не только на ее акваторию, но и на донные отложения. Донные отложения – это сложная многокомпонентная система, которая аккумулирует загрязняющие вещества на протяжении длительного периода, что может служить показателем уровня загрязнения акватории.

Основными поллютантами окружающей среды являются тяжелые металлы, которые в составе донных отложений относятся как к макро- (Ti, Fe, Mn),

так и к микроэлементам (As, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, V, Sr). Ранее для определения концентрации Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Zn, Ni, и As в донных отложениях Севастопольской бухты был использован метод атомно-абсорбционной спектроскопии, позволяющим определять подвижные формы металлов [1]. Валовое содержание мышьяка измеряли методом инверсионной вольтамперометрии [2]. В работах [3–7] мы определили содержание As, Cr, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, V, Sr (мг/кг) и оксидов металлов TiO₂, MnO, Fe₂O₃ (%) в донных отложениях прибрежных районов Крыма методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Все изученные районы различаются по гидрологической структуре вод. Севастопольская бухта относится к водоемам эстуарного типа, имеющим ограниченный водообмен с открытым морем. Балаклавская бухта представляет собой фьорд с весьма затрудненным водообменом, Казачья бухта – это акватория со свободным водообменом с морем. Феодосийский залив является открытым морским заливом, а Керченский пролив представляет собой район с активной гидродинамикой, слоистой структурой вод и сменой течений. Эти особенности районов исследования играют важную роль в формировании донных отложений и накоплении в них различных веществ в осадочном материале, в том числе макро- и микроэлементов. Сравнительная оценка особенностей накопления элементов по данным, полученным по единой методике, в прибрежных районах Крыма с разными гидрологическими режимами ранее не проводилась.

Целью работы является анализ особенностей пространственного распределения и временных изменений полученной методом РФА концентраций ряда элементов (As, Ti, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, V, Sr, Fe, Mn) в донных отложениях прибрежных акваторий Крыма с разной интенсивностью водообмена в 2005–2018 гг.

Методы и материалы

На рис. 1 представлено расположение районов отбора проб донных отложений в ходе экспедиционных исследований в 2005–2018 гг., которые проводились в бухтах Севастопольской (2008 и 2016 гг.), Казачьей (2004 и 2015 гг.) и Балаклавской (2005, 2015 и 2018 гг.), в Феодосийском заливе (2006 г.) и Керченском проливе (2007–2008 гг.).

Пробы донных отложений отбирали с помощью дночерпателя Петерсена из верхнего пятисантиметрового слоя. Пробы тщательно перемешивали фарфоровой ложкой, освобождали от макровключений (камни, ракушки, водоросли и пр.) и помещали в полипропиленовые боксы. После доставки в лабораторию до анализа пробы хранили в морозильной камере.

Элементы определяли методом РФА на волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре «Спектроскан Макс-G» (НПО «Спектрон») в соответствии с методикой¹⁾. Концентрация Ti, Mn, Fe представлена в процентах для TiO₂, MnO, Fe₂O₃, концентрация остальных элементов – в миллиграммах на килограмм сухой массы.

Для построения градуировочных характеристик использовали несколько аттестованных образцов состава почвы: чернозема типичного (комплект СЧТ),

¹⁾ Методика выполнения измерений массовой доли металлов и оксидов металлов в порошковых пробах почв методом рентгенофлуоресцентного анализа. СПб. : ООО «Спектрон», 2002. 16 с.

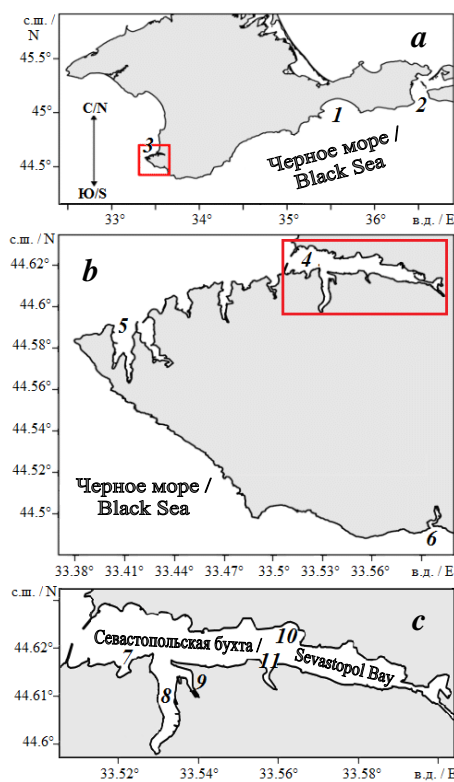


Рис. 1. Районы отбора проб донных отложений в прибрежных акваториях Крыма (а) и увеличенное изображение выделенной области (b, c): 1 – Феодосийский залив; 2 – Керченский пролив; 3 – севастопольская акватория; 4 – б. Севастопольская; 5 – б. Казачья; 6 – б. Балаклавская; 7 – б. Артиллерийская; 8 – б. Южная; 9 – б. Корабельная; 10 – б. Голландия; 11 – Килен-бухта

Fig. 1. Areas of sampling of bottom sediments in coastal waters of Crimea (a) and enlarged image of the selected area (b, c): 1 – Feodosiya Bay; 2 – Kerch Strait; 3 – Sevastopol water area; 4 – Sevastopol Bay; 5 – Kazachya Bay; 6 – Balaklava Bay; 7 – Artilleriyskaya Bay; 8 – Yuzhnaya Bay; 9 – Korabelnaya Bay; 10 – Gollandiya Bay; 11 – Kilen-Bay

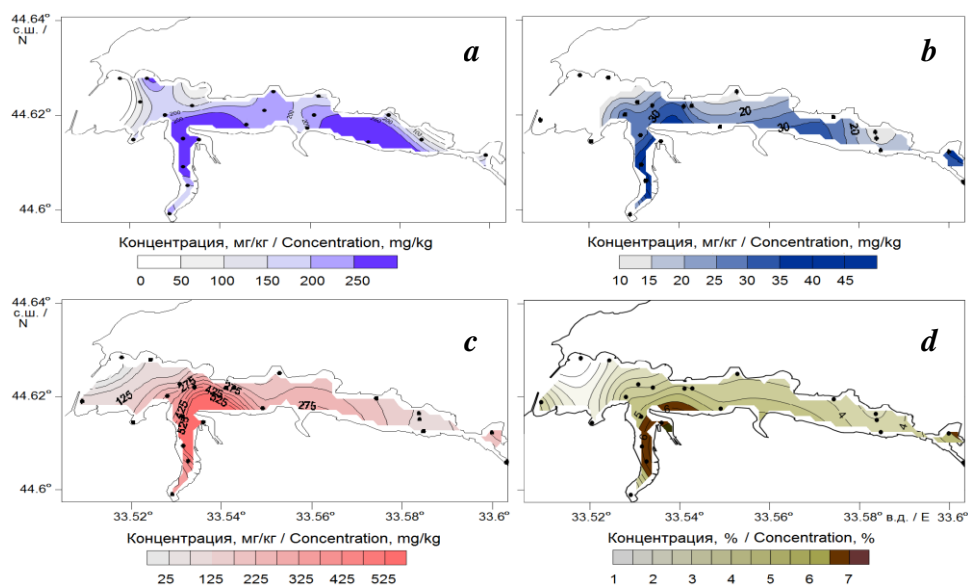
дерново-подзолистой супесчаной почвы (комплект СДПС), красноземной почвы (комплект СКР), а также почвы серозема карбонатного (комплект ССК). Для проверки правильности построения градуировочных характеристик использовали контрольные образцы – государственные стандартные образцы ДСЗУ 163.1-98 и ДСЗУ 163.2-98. Для оценки воспроизводимости и точности измерений применяли анализ сертифицированного донного осадка ДСЗУ 16.3.1-98 в восьми повторностях. Минимальное среднеквадратическое отклонение составляло 0.003 % для MnO, максимальное – 7.62 % для Cr.

В России предельно допустимые концентрации тяжелых металлов в морских донных отложениях не утверждены на федеральном уровне. Оценка содержания элементов в донных отложениях исследуемых акваторий проводилась путем сравнения полученных данных с геохимическим фоном и содержанием элементов в поверхностном слое донных осадков в шельфовой зоне Черного моря [3].

Результаты и обсуждение

Особенности распределения элементов в донных отложениях мелководных акваторий с затрудненным водообменом рассмотрены на примере Севастопольской и Балаклавской бухт. Севастопольская бухта характеризуется значительной изрезанностью рельефа и включает в себя несколько бухт: Артиллерийскую, Южную, Корабельную, бухту Голландия, Килен-бухту. В целом в Севастопольской бухте были выявлены зоны повышенного содержания Sr, Co, Cr, Ni, Pb, V и Fe: в б. Южной, в центральной части бухты, в районах, прилегающих к Килен-бухте и в б. Голландия. Такое пространственное распределение элементов наблюдалось как в 2008, так и в 2016 г.

По особенностям пространственного распределения выделены две группы элементов. В первую группу входили Pb, Cu, Zn, Cr, Co и V, максимальные



Р и с . 2 . Пространственное распределение Pb (a), Co (b), Zn (c) и Fe (d) в донных отложениях Севастопольской бухты (2008 г.)

Fig . 2 . Spatial distribution of Pb (a), Co (b), Zn (c) and Fe (d) in the bottom sediments of the Sevastopol Bay (2008)

концентрации которых наблюдались в донных осадках б. Южной и на выходе из нее. Примеры такого распределения показаны на рис. 2, a, b, c для Pb, Co и Zn соответственно. Ко второй группе относятся Ti, Sr, Mn и Fe, их распределение по исследуемой акватории бухты характеризовалось локальными неоднородностями (рис. 2, d).

При сравнении концентраций Pb, Co, Cr и Fe в Севастопольской бухте в 2008 и 2016 гг. максимальное содержание этих элементов в оба периода наблюдений определено в б. Южной. Однако в 2016 г., по сравнению с 2008 г. [8, 9], в акватории б. Южной содержание Pb и Cr оказалось выше более чем в 2 раза, Fe – в 3 раза и Co – почти в 8 раз (табл. 1). Кроме того,

Таблица 1. Содержание Pb, Co и Cr (мг/кг) и Fe (%) в донных отложениях Севастопольской бухты

Table 1. Content of Pb, Co и Cr (mg/kg) and Fe (%) in the bottom sediments of the Sevastopol Bay

Элемент / Element	Центральная часть бухты / Central part of the bay		Южная бухта / Yuzhnaya Bay	
	2008	2016	2008	2016
Pb	54	155	311	761
Co	30.45	80	42.40	355
Cr	104	51	115.25	280
Fe	4.21	1.07	5.54	16

в 2016 г., по сравнению с 2008 г., концентрации Pb, Co, Cr были повышенными и в центральном районе. Исключение составило содержание Fe в центральной части бухты: по сравнению с данными 2008 г., его концентрация была ниже в 4 раза (табл. 1).

По результатам корреляционного анализа в пробах 2008 г. для всех элементов, кроме Sr, отмечаются положительные корреляционные связи с распределением мелкодисперсного илистого материала и содержанием органического углерода. Для карбоната кальция отмечена отрицательная корреляционная связь с макро- и микроэлементами. В пробах, отобранных в 2016 г., отмечается положительная корреляция с содержанием органического углерода, а с содержанием илистой фракции положительная корреляция наблюдалась только для Ni ($r = 0.8$).

Таким образом, в отличие от пространственного распределения концентраций элементов, картина которого за восемь лет почти не изменилась, абсолютные значения концентрации показали тенденцию к увеличению. Известно, что загрязнение донных осадков во временном аспекте происходит неравномерно и зависит от уровня антропогенной нагрузки и скорости осадконакопления, что и отражается на особенностях распространения элементов в толще донных отложений. Поэтому при условии неизменной скорости осадконакопления в исследуемых районах можно сделать предположение, что за наблюдаемый период времени продолжается поступление элементов в акваторию бухты и их накопление в донных отложениях [9].

Казачья бухта, в отличие от Севастопольской бухты, менее подвержена техногенному воздействию [10]. Данных по гидрологическим характеристикам и экологическому состоянию бухты опубликовано немного [11]. Длительное время в зоне интенсивной антропогенной нагрузки находились бухты Севастопольская и Балаклавская, а б. Казачья в системе бухт города характеризовалась как почти чистая [12]. Однако в вершине б. Казачьей в результате хозяйственной деятельности человека изменились гидродинамический режим и геохимические условия, что привело к формированию зон максимального накопления тонкодисперсного органоминерального материала, обладающего повышенным сорбционным потенциалом, что увеличило концентрацию в донных отложениях различных загрязняющих веществ [10].

Анализ пространственного распределения Fe, Mn, Sr и As в осадках показал связь распределения с геоморфологическими особенностями донных отложений [8]. Fe и Mn (рис. 3, *b*) накапливались в илистой фракции осадков. Sr и As преобладали в высококарбонатных осадках, так как ионы этих двухвалентных металлов способны замещать кальций и магний в кристаллических решетках кальцита и доломита [8]. Распределение As, Ti, Ni, V, Cu, Zn, Cr, Co и Pb в поверхностном слое осадков бухты повторяло распределение илистой фракции и органического вещества, представленное в работе [8]. Концентрации данных элементов имели высокие положительные значения коэффициентов корреляции: с распределением тонкодисперсной фракции коррелировали Ni ($r = 0.8$), Co ($r = 0.7$), V ($r = 0.7$), Ti ($r = 0.8$), Fe ($r = 0.7$), Mn ($r = 0.7$), с наличием органического вещества – Zn ($r = 0.9$) и Cu ($r = 0.7$), а с распределением карбоната кальция в донных отложениях – As ($r = 0.8$) и Pb ($r = 0.8$).

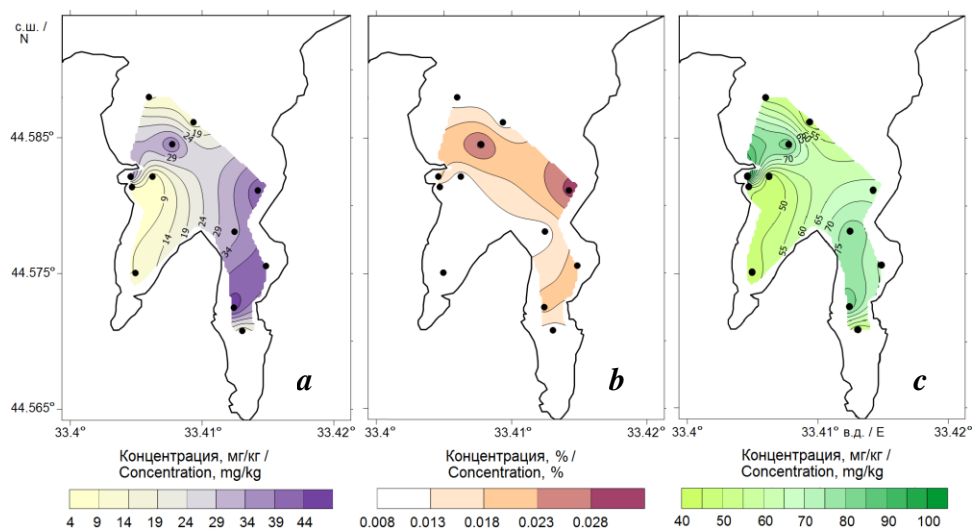


Рис. 3. Пространственное распределение Ni (a), Mn (b), Cr (c) в донных отложениях б. Казачьей

Fig. 3. Spatial distribution of Ni (a), Mn (b), Cr (c) in the bottom sediments of the Kazachya Bay

Данные о содержании исследуемых элементов в б. Казачьей в 2015 г. показали, что уровень загрязнения поверхностного слоя донных осадков такими элементами, как As, Zn, Co, снижался к выходу из бухты (рис. 4).

В донных отложениях б. Казачьей максимальное содержание Ti составило 0.5 %, Cu – 30 мг/кг, Zn – 176 мг/кг, Cr – 95 мг/кг, Co – 40 мг/кг и Pb – 6 мг/кг. Это свидетельствует о меньшей загрязненности б. Казачьей этими элементами по сравнению с б. Южной (см. табл. 1).

Пространственное распределение исследуемых элементов в донных отложениях б. Балаклавской было неоднородно. Их максимальные концентрации

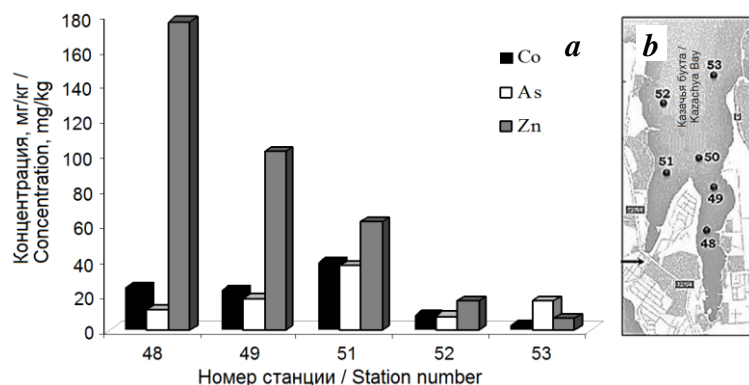


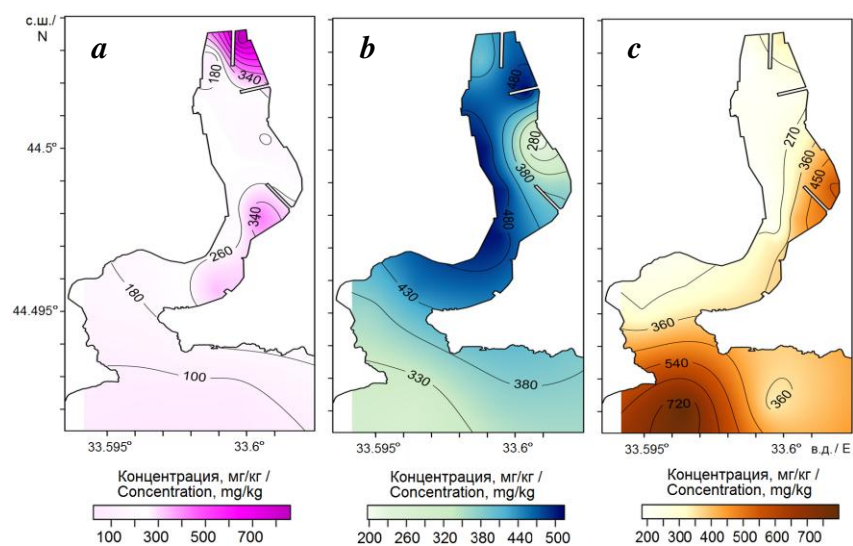
Рис. 4. Содержание As, Zn, Co в донных отложениях б. Казачьей в 2015 г. (a) и схема станций (b)

Fig. 4. Content of As, Zn, Co in the bottom sediments of the Kazachya Bay in 2015 (a) and map of stations (b)

были обнаружены в вершине бухты в районе стока р. Балаклавки. Кроме того, максимальные концентрации элементов были определены в следующих частях бухты: Fe, Cr, Cu, Pb и Zn – в северо-восточной части, Mn и V – у западного берега бухты, Co и Ni – в центральной части, а Sr – на выходе из бухты. Повышенные концентрации исследуемых элементов наблюдаются на станциях, где преобладает мелкозернистый илистый материал. Содержание Cu, Zn, Pb и As в акватории Балаклавской бухты значительно превышает их содержание в верхней части земной коры [13, 14].

По особенностям пространственного распределения выделены следующие группы элементов. Первая группа включает в себя Zn (рис. 5, *a*), Co, Cr, Fe, Sr, их распределение характеризуется максимальными концентрациями в центральной части бухты, у восточного и западного берегов, а также в районе расположения ливневого стока Балаклавы [15]. Такая закономерность согласуется с данными, полученными в 2005, 2015 и 2018 гг. Вторая группа включает V, Ti, Mn (рис. 5, *b*), их максимальные концентрации наблюдались ближе к береговой линии бухты. Третья группа элементов представлена Pb, Ni, Sr (рис. 5, *c*), распределение которых имело локальные неоднородности: максимальные концентрации отмечены в прибрежной зоне и в центральной части б. Балаклавской.

Был выполнен анализ корреляции содержания тяжелых металлов и геохимических характеристик донных отложений. Выделены элементы, для концентраций которых как в 2005, так и в 2015 г. была выявлена статистически значимая корреляция с наличием илистой фракции исследуемых донных отложений: Ni ($r = 0.7$), Cr ($r = 0.6$), V ($r = 0.7$), Ti ($r = 0.7$), Fe ($r = 0.6$), Mn ($r = 0.6$). Коэффициент корреляции с содержанием органического углерода был рассчитан для Ni ($r = 0.7$), Ti ($r = 0.6$), Fe ($r = 0.6$), Mn ($r = 0.7$) [3].



Р и с . 5 . Содержание цинка (*a*), марганца (*b*), стронция (*c*) в донных отложениях б. Балаклавской (2018 г.)

Fi g . 5 . Content of zinc (*a*), manganese (*b*), strontium (*c*) in the bottom sediments of the Balaklava Bay (2018)

Анализ пространственного распределения элементов в донных отложениях мелководных акваторий показал превышение их содержания над геохимическим фоном во всех акваториях Севастопольского региона с затрудненным водообменом (табл. 2). По результатам корреляционного анализа, выполненного для акваторий Севастопольского региона, повышенное содержание Cu, Ni, Zn, Fe связано с наличием илистой фракции и высоким содержанием органического углерода.

Далее представлено распределение макро- и микроэлементов в донных отложениях мелководных акваторий с интенсивным водообменом (Феодосийский залив и Керченский пролив). В этих акваториях были выделены Ni, Zn и Sr. Максимальные концентрации данных элементов превышают их содержание в донных отложениях шельфовой зоны Черного моря [3]. Повышенные концентрации Ni, Zn и Sr в донных осадках определяются антропогенной составляющей.

Никель поступает в исследуемые акватории из береговых источников главным образом аэрозольным переносом. Распределение элемента в донных отложениях исследуемых акваторий обусловлено связью со взвешенным веществом. Вследствие активных адсорбционных процессов и незначительной геохимической подвижности Ni накапливается в донных отложениях в непосредственной близости от основных источников его поступления в акваторию [3]. В работе [16] указано, что накопление Ni в донных отложениях прибрежной зоны связано с промышленными и бытовыми источниками загрязнения.

Цинк поступает в акватории в основном из антропогенных источников, при этом его значительные концентрации наблюдаются в основном в портах. Хром является инертным, слабоподвижным элементом, его повышенное содержание часто связывают с близостью источников поступления, в том числе антропогенных. Sr поступает в акваторию в составе речных вод [16].

Структура и динамика вод Феодосийского залива изучена мало. Этот район длительное время использовался как полигон военно-морских сил,

Таблица 2. Содержание микроэлементов (мг/кг) в донных отложениях бухт Севастопольского региона

Table 2. Content of microelements (mg/kg) in the bottom sediments of bays in the Sevastopol region

Элемент / Element	Диапазон содержания / Content range			Кларк по В. В. Добровольскому ²⁾ / Clarks according to V.V. Dobrovolsky
	Севастополь- ская бухта / Sevastopol Bay	Казачья бухта / Kazachya Bay	Балаклавская бухта / Balaklava Bay	
Co	5–39	9–24	3–20	8
Ni	21–63	5–35	16–43	17
Zn	47–578	16–171	29–359	58
Pb	3–500	15–20	16–504	16
Sr	113–617	598–2152	117–1214	180

²⁾ Добровольский В. В. Основы биогеохимии. М. : Издательский центр «Академия», 2003. 400 с.

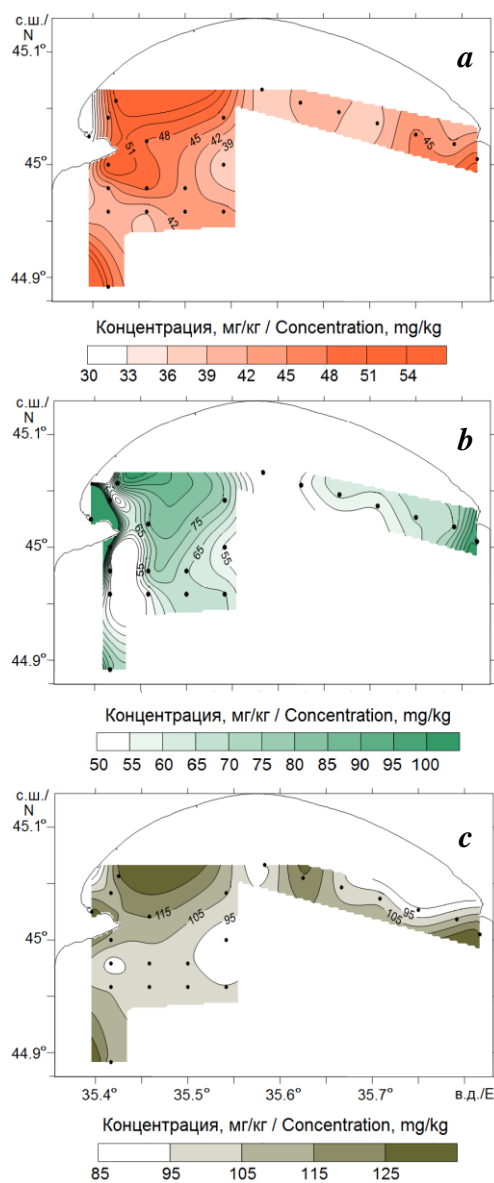


Рис. 6. Пространственное распределение микроэлементов в донных отложениях Феодосийского залива: *a* – Ni; *b* – Zn; *c* – Cr

Fig. 6. Spatial distribution of microelements in the bottom sediments of the Feodosiya Bay: *a* – Ni, *b* – Zn, *c* – Cr

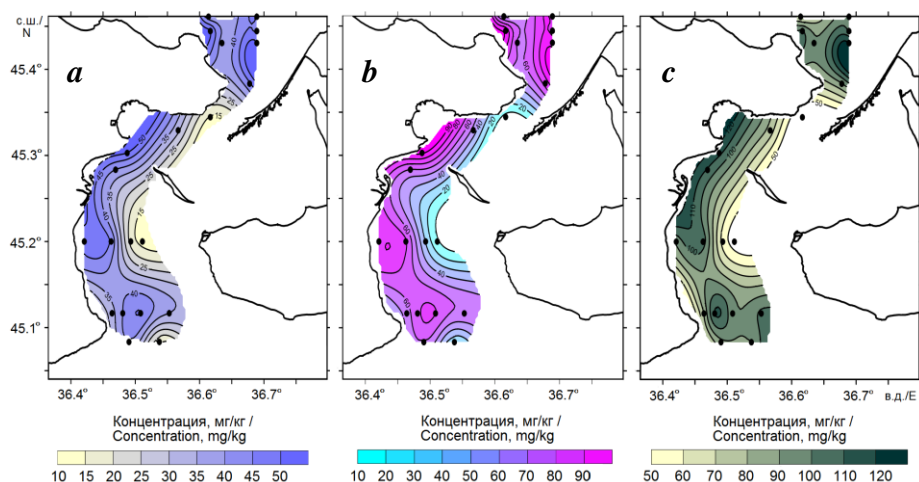
что исключало возможность получения натуральных данных в экспедициях на научно-исследовательских судах [17].

В результате исследований, проведенных в Феодосийском заливе, получены данные о содержании и распределении Ni, Co, Cr, Zn, Fe, Ti в прибрежной части залива. Максимальные концентрации Ni (54 мг/кг), Zn (412 мг/кг) и Cr (124 мг/кг) были выделены в акватории порта (рис. 6), а среднее содержание Fe, Ni и Zn в поверхностном слое Феодосийского залива не превышало среднего содержания данных элементов в мелководных осадках Черного моря [3]. Определены также элементы, для которых показана значимая корреляционная связь с содержанием органического углерода. К ним относятся Zn ($r = 0.8$) и Cr ($r = 0.6$).

Керченский пролив с его интенсивными транспортными потоками и предпроливными пространствами, где осуществляется дампинг грунтов дноуглубления, является

одной из наиболее загрязненных акваторий Черного моря. Современные донные отложения Керченского пролива представлены генетически разнородным осадочным материалом [18]. В работе [19] уже были рассмотрены особенности пространственного распределения исследуемых микроэлементов.

С учетом особенностей пространственного распределения нами выделены Zn, Cr, Ni, V, Ti, Fe, Mn – их максимальные концентрации наблюдались в прибрежной западной части пролива (рис. 7). Пространственное распределение Zn, Cr, Ni указывает на береговые источники загрязнения, а также на влияние динамики вод данной акватории. Для пролива были рассчитаны коэффициенты корреляции металлов Ni ($r = 0.6$), Zn ($r = 0.6$), Cr ($r = 0.7$) с содержанием органического углерода.



Р и с . 7. Пространственное распределение Ni (a), Zn (b), Cr (c) в донных отложениях Керченского пролива

F i g . 7. Spatial distribution of Ni (a), Zn (b), Cr (c) in the bottom sediments of the Kerch Strait

В акваториях с интенсивным водообменом превышение содержания As, Ti, Pb, Cu, Co, V, Sr, Fe, Mn над геохимическим фоном не наблюдалось. Исключение составили Ni, Zn и Cr: их максимальные концентрации превышают содержание данных элементов в шельфовой зоне Черного моря [3]. В табл. 3 представлены минимальное и максимальное содержание никеля, цинка и хрома в Феодосийском заливе и Керченском проливе.

Выводы

Показаны особенности пространственного распределения макро- и микроэлементов и особенности их накопления в донных отложениях прибрежных акваторий Крыма как с затрудненным, так и с интенсивным водообменом.

В акваториях с затрудненным водообменом (севастопольские бухты) выделены участки донных отложений, на которых содержание целого ряда исследуемых элементов (Cr, Co, Ni, Zn, Pb, Sr) превышает фоновые значения.

Т а б л и ц а 3. Содержание микроэлементов (мг/кг) в донных отложениях (ДО) Феодосийского залива и Керченского пролива

T a b l e 3. Content of microelements (mg/kg) in the bottom sediments (BS) of the Feodosiya Bay and Kerch Strait

Элемент / Element	Содержание / Content		Кларк по В. В. Добровольскому ²⁾ / Clarkes according to V.V. Dobrovolsky	Содержание в ДО Черного моря [3] / Content in the Black Sea BS [3]
	Феодосийский залив / Feodosiya Bay	Керченский пролив / Kerch Strait		
Ni	34–55	13–51	17	34
Zn	51–86	25–95	58	60
Cr	87–124	43–116	40	45

Отмечено, что степень загрязнения донных осадков тяжелыми металлами значительно различается в разных зонах бухт и зависит от близости к источникам загрязнения и геохимических свойств осадков. Выполненные в 2008 и 2016 гг. исследования позволили идентифицировать зоны повышенного содержания таких металлов, как Sr, Cr, Ni, Pb, V и Fe. Эти зоны были определены в разных районах б. Севастопольской: в ее центральной части, в б. Южной, в районах, прилегающих к Килен-бухте, и б. Голландия. В пробах илистых грунтов в б. Казачьей выявлено превышение содержания Cr, Co, Ni, Zn, Pb, As, Sr над геохимическим фоном. Пространственное распределение As, Zn, Co характеризовалось снижением их концентраций по направлению к выходу из бухты. В б. Балаклавской анализ пространственного распределения Cr, Co, Ni, Zn, Pb, As, Sr показал превышение их содержания в осадках над фоновыми значениями, особенно в районе устья р. Балаклавы и выходов неочищенных муниципальных стоков.

В акваториях с интенсивным водообменом (Феодосийский залив и Керченский пролив), за исключением района порта, анализ пространственного распределения элементов показал пониженное содержание некоторых исследуемых тяжелых металлов. В донных отложениях отмечено превышение содержания только Zn, Ni и Cr над геохимическим фоном. Установлены различия в распределении Zn, Cr, Ni, V, Ti, Fe, Mn в донных отложениях Керченского пролива: минимальные концентрации наблюдались вдоль осевой части, а повышенные – в прибрежной части. В акватории пролива, кроме районов судоходных магистралей, наблюдается пониженное (ниже геохимического фона) содержание исследуемых элементов, кроме Zn, Ni и Cr, концентрации которых превышают геохимический фон.

Анализ пространственного распределения макро- и микроэлементов в донных отложениях мелководных акваторий показал, что превышение их содержания над геохимическим фоном наблюдается во всех акваториях Севастопольского региона с затрудненным водообменом. В акваториях с интенсивным водообменом превышает геохимический фон только содержание таких элементов, как Zn, Ni и Cr.

В результате корреляционного анализа выявлено, что в акваториях Севастопольского региона концентрация Ni, Ti, Co, Fe, Mn имеет статистически значимую корреляцию с наличием илистой фракции. Содержание органического углерода коррелирует с концентрацией Zn и Cu в донных отложениях бухт Севастопольской, Казачьей и Балаклавской, Феодосийского залива и Керченского пролива.

Площадь и доля донных отложений с высоким содержанием илистой фракции и органического углерода в акваториях Севастопольского региона больше, чем в Феодосийском заливе и Керченском проливе. При изменении гидродинамических условий более высокие концентрации исследуемых элементов отмечаются в акваториях с затрудненным водообменом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Копытов Ю. П., Минкина Н. И., Самышев Э. З.* Уровень загрязненности воды и донных отложений Севастопольской бухты (Черное море) // Системы контроля окружающей среды. Севастополь : МГИ, 2010. Вып. 14. С. 199–208.

2. *Рябушко В. И., Козинцев А. Ф., Тоичкин А. М.* Пространственное распределение мышьяка в прибрежье Крымского полуострова (Черное и Азовское моря) // Вестник Московского университета. Серия 5. География. 2020. № 4. С. 14–20.
3. *Митропольский А. Ю., Безбородов А. А., Овсяный Е. И.* Геохимия Черного моря. Киев : Наукова думка, 1982. 143 с.
4. Загрязняющие вещества в донных отложениях Балаклавской бухты (Черное море) / Е. А. Котельянец [и др.] // Морской гидрофизический журнал. 2019. Т. 35, № 5. С. 469–480. doi:10.22449/0233-7584-2019-5-469-480
5. *Тихонова Е. А., Котельянец Е. А., Гуров К. И.* Содержание органических веществ и тяжелых металлов в донных отложениях Балаклавской бухты (Чёрное море) // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. 2019. № 3. С. 82–89. doi:10.22449/2413-5577-2019-3-82-89
6. *Котельянец Е. А., Коновалов С. К.* Распределение тяжелых металлов в донных отложениях Феодосийского залива // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. Севастополь : ЭКОСИ-Гидрофизика, 2008. Вып. 17. С. 171–175.
7. Organic carbon and carbonates in the recent bottom sediments of the Kerch Strait / E. I. Ovsyanyi [et al.] // *Geochemistry International*. 2015. Vol. 53, iss. 12. P. 1123–1133. <https://doi.org/10.1134/S0016702915120071>
8. Геохимические характеристики донных отложений акватории Каламитского залива Черного моря / К. И. Гуров [и др.] // Морской гидрофизический журнал. 2014. № 5. С. 69–80.
9. Влияние физико-химических характеристик донных осадков на распределение микроэлементов на примере бухт Севастополя (Чёрное море) / А. С. Романов [и др.] // Экология моря. Севастополь : ИнБЮМ, 2007. Вып. 73. С. 85–90.
10. *Овсяный Е. И., Котельянец Е. А.* Особенности распределения мышьяка и тяжелых металлов в толще осадков Севастопольской бухты // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. Севастополь : ЭКОСИ-Гидрофизика, 2010. Вып. 22. С. 296–302.
11. Некоторые геохимические показатели донных отложений прибрежной акватории под влиянием антропогенного фактора (на примере бухты Казачья, г. Севастополь) / Е. А. Котельянец [и др.] // Вестник Удмуртского Университета. Серия Биология. Науки о Земле. 2017. Т. 27, вып. 1. С. 5–13.
12. Гидрохимическая характеристика отдельных бухт Севастопольского взморья / Е. А. Куфтаркова [и др.] // Труды ЮгНИРО. Керчь : ЮгНИРО, 2008. Т. 46. С. 110–111.
13. *Мионов О. Г., Кирюхина Л. Н., Алемов С. В.* Экологическая характеристика бухты Казачьей (Черное море) // Экология моря. Севастополь : ИнБЮМ, 2002. Вып. 61. С. 85–89.
14. *Виноградова Н. Н.* Донные отложения Сенежского водохранилища и их влияние на его экологическое состояние // Водные ресурсы. 2001. 28, № 1. С. 82–87.
15. Поле мутности и оценка загрязнения вод Балаклавской бухты на основе гидрооптических методов наблюдений / П. Д. Ломакин [и др.] // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. Севастополь : ЭКОСИ-Гидрофизика, 2012. Вып. 26, т. 1. С. 249–256.
16. Геоэкология Черноморского шельфа Украины / В. А. Емельянов [и др.]. Киев : Академперіодика, 2004. 296 с.

17. Кондратьев С. И. Изменения в гидрохимическом составе вод Феодосийского залива в результате проникновения азовоморских вод зимой 2006–2007 гг. // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. Севастополь : ЭКОСИ-Гидрофизика, 2009. Вып. 18. С. 30–37.
18. Петренко О. А., Себах Л. К., Фащук Д. Я. Некоторые экологические последствия дампинга в Черном море грунтов, извлеченных при дноуглублении в Керченском проливе // Водные ресурсы. 2002. Т. 29, № 5. С. 622–635.
19. Котельянец Е. А., Коновалов С. К. Тяжелые металлы в донных отложениях Керченского пролива // Морской гидрофизический журнал. 2012. № 4. С. 50–60.

Об авторе:

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

Автор прочитал и одобрил окончательный вариант рукописи.

REFERENCES

1. Kopytov, Yu.P., Minkina, N.I. and Samyshev, E.Z., 2010. Level of Water and Sediments Pollution in the Sevastopol Bay (Black Sea). In: MHI, 2010. *Monitoring Systems of Environment*. Sevastopol: MHI NAS of Ukraine. Iss. 14, pp. 199–208 (in Russian).
2. Ryabushko, V.I., Kozintsev, A.F. and Toichkin, A.M., 2020. Spatial Distribution of Arsenic in the Coastal Areas of the Crimean Peninsula (the Black Sea and the Sea of Azov). *Vestnik Moskovskogo Unviersiteta, Seriya Geografiya*, (4), pp. 14–20 (in Russian).
3. Mitropolskiy, A.Yu., Bezborodov, A.A. and Ovsyany, E.I., 1982. [*Geochemistry of the Black Sea*]. Kiev: Naukova Dumka, 143 p. (in Russian).
4. Kotelyanets, E.A., Gurov, K.I., Tikhonova, E.A. and Kondratev, S.I., 2019. Pollutants in Bottom Sediments in the Balaklava Bay (the Black Sea). *Physical Oceanography*, 26(5), pp. 414–424. doi:10.22449/1573-160X-2019-5-414-424
5. Tikhonova, E.A., Kotelyanets, E.A. and Gurov, K.I., 2019. Content of Organic Compounds and Trace Metals in Bottom Sediments of the Balaklava Bay (the Black Sea). *Ecological Safety of Coastal and Shelf Zones of Sea*, (3), pp. 82–89. doi:10.22449/2413-5577-2019-3-82-89 (in Russian).
6. Kotelyanets, E.A. and Konovalov, S.K., 2008. Distribution of Heavy Metals in Bottom Sediments of Feodosiya Bay. 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: ECOSI-Gidrofizika. Iss. 17, pp. 171–175 (in Russian).
7. Ovsyanyi, E.I., Konovalov, S.K., Mitropol'skii, A.Yu. and Kotel'yanets, E.A., 2015. Organic Carbon and Carbonates in the Recent Bottom Sediments of the Kerch Strait. *Geochemistry International*, 53(12), pp. 1123–1133. <https://doi.org/10.1134/S0016702915120071>
8. Gurov, K.I., Ovsyany, E.I., Kotelyanets, E.A. and Konovalov, S.K., 2014. [Geochemical Characteristics of Bottom Sediments in the Kalamita Bay Water Area of the Black Sea]. *Morskoy Gidrofizicheskiy Zhurnal*, (5), pp. 69–80 (in Russian).
9. Romanov, A.S., Orekhova, N.A., Ignatyeva, O.G., Konovalov, S.K. and Ovsyany, E.I., 2007. Influence of Physico-Chemical Characteristics of the Bottom Sediments on the Trace Elements' Distribution by the Example of Sevastopol Bays (Black Sea). *Ekologiya Morya*, 73, pp. 85–90 (in Russian).

10. Ovsyany, E.I. and Kotelyanets, E.A., 2010. Peculiarities of Arsenic and Heavy Metal Distributions in Bottom Sediment Depth of the Sevastopol Bay. In: MHI, 2010. *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: ECOSI-Gidrofizika. Iss. 22, pp. 296–302 (in Russian).
11. Kotelyanets, E.A., Gurov, K.I., Tikhonova, E.A. and Solov'eva, O.V., 2017. Some Geochemical Indicators of Sea Bottom Sediments in Coastal Waters under the Influence of Anthropogenous Factor (Using Kazachya Bay, Sevastopol, as an Example). *Bulletin of Udmurt University. Series Biology. Earth Sciences*, 27(1), pp. 5–13 (in Russian).
12. Kuftarkova, E.A., Rodionova, N.Yu., Goubanov, V.I. and Bobko, N.I., 2008. Hydrochemical Characteristics of Several Bays of Sevastopol Coast. In: YugNIRO, 2008. *Trudy YUGNIRO = YugNIRO Proceedings*. Kerch: YugNIRO Publishers. Vol. 46, pp. 110–111 (in Russian).
13. Mironov, O.G., Kirukhina, L.N. and Alyomov, S.V., 2002. Ecological Characteristic of Kazachya Bay (the Black Sea). In: IBSS, 2002. *Ekologiya Morya*. Sevastopol: IBSS. Vol. 61, pp. 85–89 (in Russian).
14. Vinogradova, N.N., 2001. Environmental Effects of the Bottom Sediments of the Senezh Reservoir. *Water Resources*, 28(1), pp. 78–83. <https://doi.org/10.1023/A:1018837031831>
15. Lomakin, P.D., Popov, M.A., Chepyzhenko, A.I. and Chepyzhenko, A.A., 2012. Estimation of Turbidity Field and Water Contamination on the Base of Hydrooptical Methods of Observation the Balaklava Bay. In: MHI, 2012. *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: ECOSI-Gidrofizika. Iss. 26, Vol. 1, pp. 249–256 (in Russian).
16. Emelyanov, V.A., Mitropolskiy, A.Yu., Nasedkin, E.I., Pasyukov, A.A., Stepanyak, Yu.D. and Shnyukova, E.E., 2004. [*Geoecology of the Ukrainian Black Sea Shelf*]. Kyiv: Akadempriodika, 296 p. (in Russian).
17. Kondratyev, S.I., 2009. Changes in the Hydrochemical Composition of the Theodosia Bay Waters as a Result of the Penetration of Azov Sea Waters in Winter 2006–2007. In: MHI, 2009. *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: ECOSI-Gidrofizika. Iss. 18, pp. 30–37 (in Russian).
18. Petrenko, O.A., Sebakh, L.K. and Fashchuk, D.Ya., 2002. Some Environmental Consequences of Soil Dumping in the Black Sea as a Result of Dredging Operations in Kerch Strait. *Water Resources*, 29(5), pp. 573–586. <https://doi.org/10.1023/A:1020338201171>
19. Kotelyanets, E.A. and Konovalov, S.K., 2012. [Heavy Metals in Bottom Sediments of the Kerch Strait]. *Morskoy Gidrofizicheskiy Zhurnal*, (4), pp. 50–60 (in Russian).

About the author:

Ekaterina A. Kotelyanets, Junior Research Associate, Marine Hydrophysical Institute of RAS (2 Kapitanskaya St., Sevastopol, 299011, Russian Federation), **ResearcherID: AAA-8699-2019**, plistus@mail.ru

The author has read and approved the final manuscript.