

Е.И.Овсяный, Е.А.Котельянец

Морской гидрофизический институт НАН Украины, г.Севастополь

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ТОЛЩЕ ОСАДКОВ СЕВАСТОПОЛЬСКОЙ БУХТЫ

Исследована стратификация донных осадков Севастопольской бухты на примере распространения ряда токсичных металлов и представлена интерпретация датировки неоднородностей распределения металлов в толще осадков, выполненной на основе абсолютной геохронологии по ^{137}Cs . Вертикальное профилирование донных осадков в Севастопольской бухте отражает характер изменчивости, которая формируется в результате физико-химических процессов (диагенеза, динамических, седиментационных), а также временной эволюции концентраций ряда токсичных металлов, обусловленной историей антропогенной нагрузки.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: *донные осадки, мышьяк, титан, тяжелые металлы, Севастопольская бухта.*

Народно-хозяйственное использование Севастопольской бухты имеет весьма длительную и богатую историю, что не могло не отразиться на состоянии морской среды. Начиная с XIX в., жизнь бухты неразрывно связана с историей и судьбой Черноморского флота и города. Это база флота и гавань для торговых судов. По берегам бухты расположена историческая часть города Севастополя и многочисленные промышленные предприятия (судоремонтные и судостроительные, нефтебаза, ТЭЦ, портовые перегрузочные комплексы и др.). До настоящего времени акватория бухты используется для разгрузки значительной доли муниципальных и промышленных стоков. Ранее бухта использовалась как источник морепродуктов и для марикультуры, однако сейчас такое использование не представляется возможным из-за истощения биоресурсов и высокого уровня загрязнения, которое определяется как широким спектром загрязняющих веществ, так и значительными их концентрациями, зачастую превышающими допустимые уровни [1]. Длительное и широкомасштабное использование ресурсов Севастопольской бухты привело к значительному изменению морской среды. С.А.Зернов уже в начале XX в. отмечал изменения в структуре биоценоза бентоса, связанные с антропогенным влиянием [2]. В настоящее время бухта относится к числу наиболее загрязненных прибрежных акваторий в Черном море.

В связи с расширением хозяйственного использования Севастопольской бухты, в рамках мониторинга морской среды в мае-июне и октябре 2008 г. был выполнен отбор проб донных отложений (ДО) для определения токсичных металлов. В большинстве случаев изучение загрязнения ДО морской акватории с интенсивной антропогенной нагрузкой проводят путем анализа особенностей географического распределения загрязняющих веществ (ЗВ) в поверхностном (0 – 5 см) слое осадка, что позволяет определить как современный уровень загрязнения, так и локализацию его основ-

ных источников. Однако процесс загрязнения ДО акватории во временном аспекте происходит неравномерно и находится в зависимости, прежде всего, от уровня антропогенной нагрузки и скорости осадконакопления, что и отражается на особенностях распространения ЗВ в толще донных отложений. Таким образом, исследование вертикального распространения ЗВ, и, в частности, металлов весьма полезно для реконструкции истории процессов загрязнения, воздействующих на бухту.

Но такого рода сведения полезны не только для познания временных аспектов загрязнения. Существующие проекты увеличения грузооборота Севастопольского морского порта путем расширения универсального перегрузочного комплекса требует очистки входного канала бухты и выполнения дноуглубительных работ для приема крупнотоннажных судов дедвейтом более 100 тыс. т. Изъятие толщи донных осадков и их последующее захоронение требует оценки их качества для минимизации отрицательных воздействий на морскую среду. Такие сведения могут быть получены при профилировании ДО. Нам не известны ранее выполненные работы по исследованию закономерностей распространения токсичных металлов в толще осадков бухты.

Цель этой работы – оценка особенностей вертикального распределения валовых концентраций металлов *As, Cr, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, V, Sr, Ti, Mn, Fe* в толще осадков Севастопольской бухты.

Материалы и методы. Во время выполнения грунтовой съемки в ноябре 2008 г. в центральной части Севастопольской бухты была отобрана колонка рыхлого грунта длиной 30 см. (ст.10а, глубина 15 м). Станция 10а расположена в центральной части Севастопольской бухты.

Отбор выполнен при легководолазных работах с использованием подготовленных стеклянных трубок диаметром 6 см. После отбора колонка грунта была разделена на секции по 2 см. Для определения металлов каждая секция была высушена при 105 °С и гомогенизирована. Из каждого образца были взяты две субпробы для определения валовых концентраций металлов (*As, Cr, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, V, Sr, Ti, Mn, Fe*) методом рентгенофлуоресцентного анализа. Для этого использовался спектрометр «Спектроскан Макс-Г» фирмы «Спектрон» (Россия) с программным обеспечением для получения и обработки экспериментальных спектров [3]. Достоверность результатов устанавливалась путем применения государственных стандартных образцов донных осадков ДСЗУ 163.1-98 и ДСЗУ 163.2-98.

Результаты и обсуждение. *Профили измеренных параметров.* На рис.1 – 3 представлены профили мышьяка, титана и тяжелых металлов (*Cr, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, V, Sr, Mn, Fe*) в ДО, отобранных на ст.10а.

Результаты исследования токсичных металлов в толще донных осадков указывают на существования общей тенденции в распределении для большинства исследованных элементов – повышение концентраций к поверхности осадка (рис.1, 2). Вертикальные профили свинца, мышьяка, цинка демонстрируют два четко выраженных максимума: один более острый на глубине 3 – 4 см от поверхности осадка, другой – более широкий и менее выраженный на глубине 15 – 16 см ниже поверхности осадка. На этом горизонте характерны максимальные концентрации некоторых других металлов

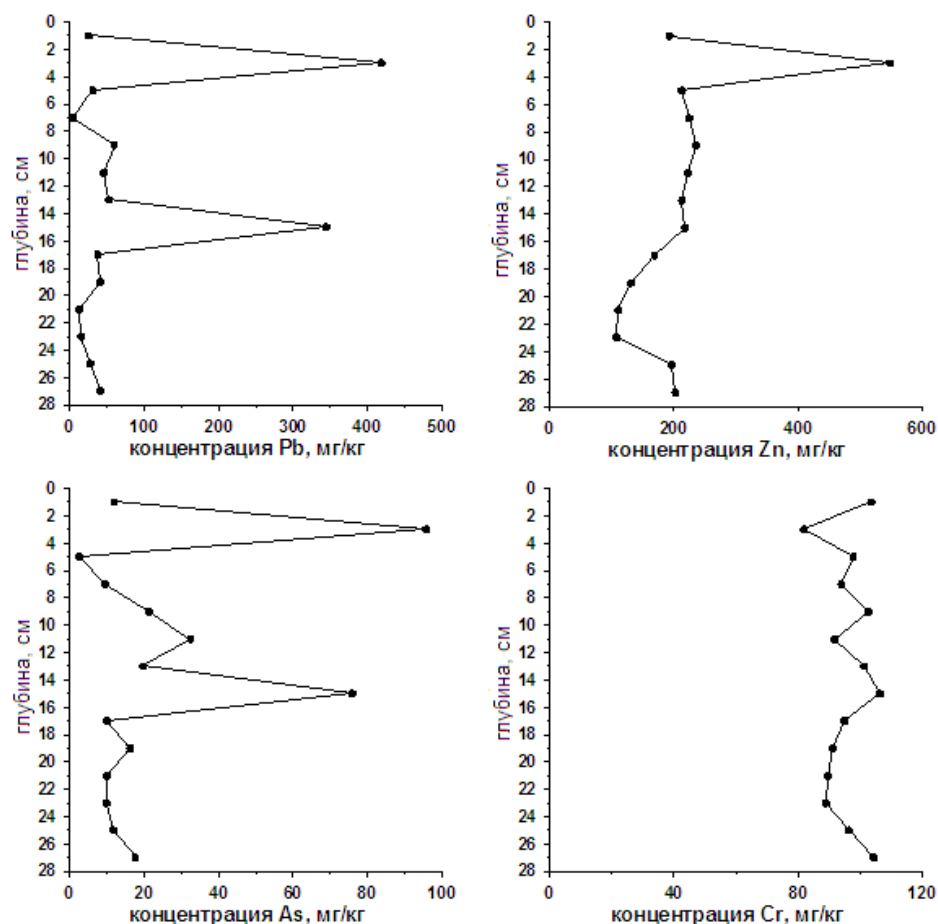
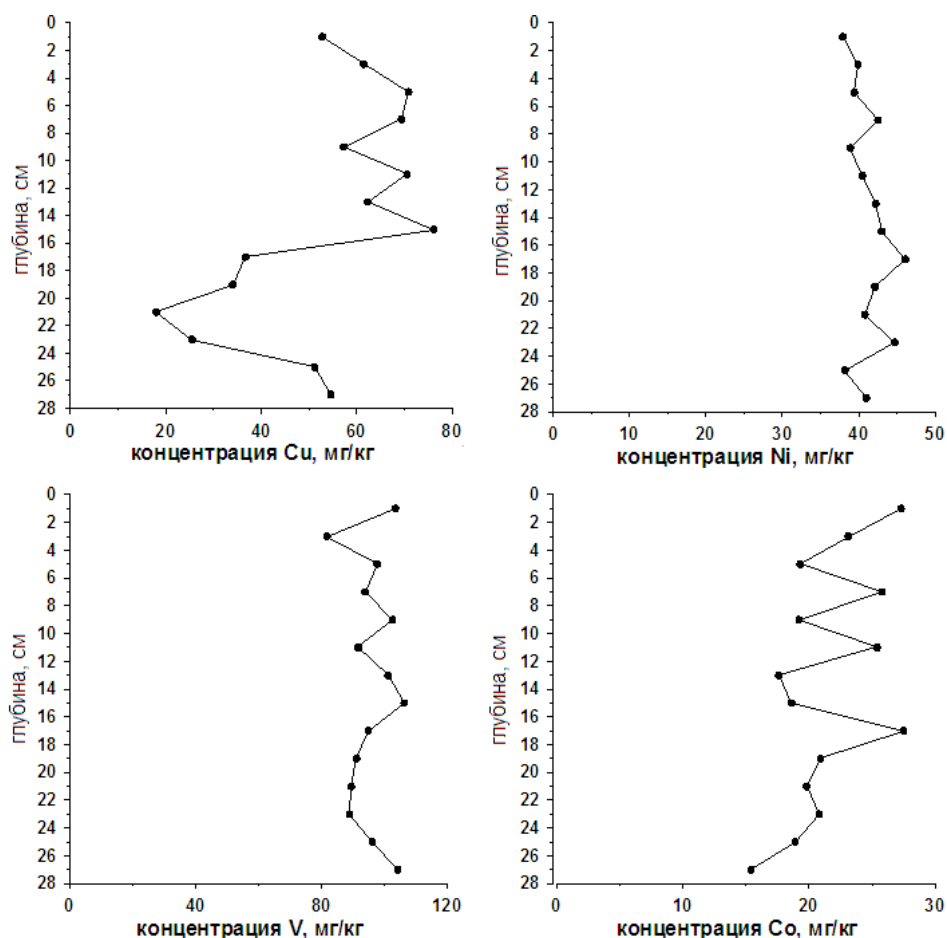


Рис. 1. Вертикальное распределение металлов (мг/кг): свинца, цинка, хрома и мышьяка в донных отложениях Севастопольской бухты, ст.10а (октябрь 2008 г.).

(Co, V, Ni, Cr). Для ряда элементов (Cu, V, Co, Ni, Cr) проявляются пики неоднородностей разной интенсивности в сегменте 8 – 10 см. Таким образом, типичные неоднородности приурочены к определенным сегментам толщи донных отложений, при этом уровень максимальных концентраций заметно превышает фоновые значения, характерные для незагрязненных осадков черноморского шельфа [4, 5]. Такой характер вертикального распределения свидетельствует о том, что антропогенная нагрузка изменялась как во времени, так и по интенсивности.

Следует отметить, что концентрация ряда металлов (Pb, Zn, Cu, V, As) на исследуемой ст.10а в слое 0 – 2 см заметно ниже, чем на более глубоком сегменте (4 – 6 см), а для некоторых металлов – и на сопредельных станциях. Такое снижение концентрации можно было отнести за счет снижения темпов загрязнения, если бы общая нагрузка на экосистему бухты была уменьшена. Однако, возможно, причина состоит в том, что ст.10а расположена на судовом ходу и при прохождении низкосидящих судов значительная часть наиболее загрязненного верхнего слоя ДО взмучивается и из суспен-

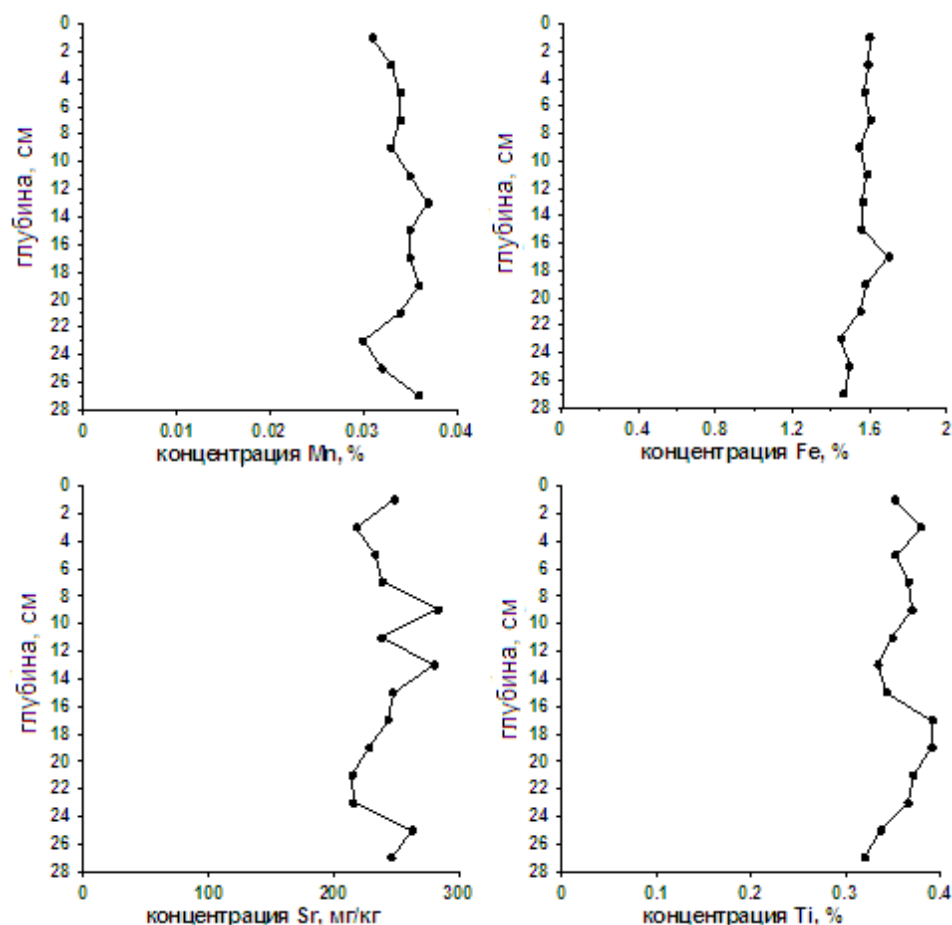


Р и с . 2 . Вертикальное распределение металлов (мг/кг): меди, никеля, ванадия и кобальта в донных отложениях Севастопольской бухты, ст.10а (октябрь 2008 г.).

дированной части осадка металлы переходят в водную фазу. Такой предполагаемый механизм «псевдоочистения» отмечается для Азовского моря [6].

Подобный факт снижение концентрации металлов в поверхностном слое ДО ранее был отмечен и для свинца в эстуарных осадках Испании, и авторы полагают, что такое уменьшение содержания металла может быть также следствием физико-химических процессов, происходящих на границе раздела фаз вода – осадок [7].

Безусловно, на положение неоднородностей содержания металлов в колонке влияют диагенетические и динамические процессы, а также скорость осадконакопления. Проявление влияния диагенетических процессов наиболее показательно для таких металлов как марганец и железо. При сравнительном анализе результатов их вертикального распределения в ДО, полученных путем профилирования осадков полярографическим методом (аналитик Н.А.Орехова) и исследованных методом РФА, в восстановительной среде наблюдается диффузионное перемещение этих элементов по направлению в глубокие слои осадка, что графика вертикального распределения про-

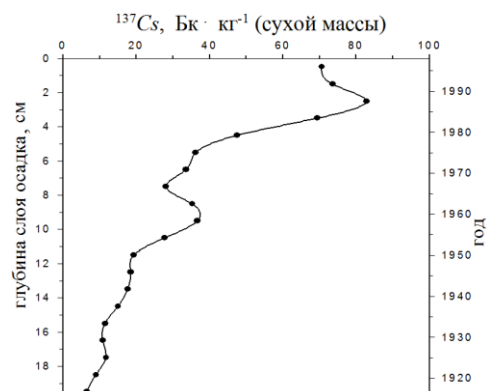


Р и с . 3 . Вертикальное распределение металлов (%): марганца, железа, титана и стронция (10^{-4} %) в донных отложениях Севастопольской бухты, ст.10а (октябрь 2008 г.).

является в виде сглаженного профиля валовых концентраций в верхних слоях и максимальных в сегменте 12 – 24 см (рис.3).

Временная эволюция загрязнения. С целью геохронологии стратификации ДО нами использованы результаты исследования вертикального распределения ^{137}Cs в осадках Севастопольской бухты, представленные в [8] (рис.4).

Геохронология донных отложений по ^{137}Cs применялась и ранее [9], и все чаще используется в последнее время, с интерпретацией положения пиков не только в результате глобальных переносов после ядерных испы-



Р и с . 4 . Вертикальное распределение ^{137}Cs в донных отложениях Севастопольской бухты в районе Павловского мыса, июнь 1998 г. (по Жерко и др., 2001 [8]).

таний в атмосфере, но и чернобыльской катастрофы [7, 9 – 11]. Сравнительный анализ представленных результатов показывает, что верхний максимум концентраций ряда металлов (*Pb*, *As*, *Zn*), относящийся к сегменту 3 – 4 см, соответствует временному интервалу чернобыльской катастрофы 1986 г. Увеличение концентраций металлов в сегменте 15 – 18 см ниже поверхности осадка относится к 30 – 40-м гг. XX в., т.е. к периоду индустриализации в СССР, а менее выраженные промежуточные максимумы в сегменте 8 – 10 см относятся к периоду промышленного роста в СССР в 60 – 70 гг. XX в.

Представленная оценка по геохронологии профилей исследуемых металлов в бухте на данный момент носит качественный характер, ибо полученные в [8] датировки по ^{137}Cs относятся к 1998 г. В дальнейшем для уточнения датировки неоднородностей концентраций металлов по профилю необходимы данные по ^{137}Cs -профилированию на момент отбора осадков или коррекция геохронологии металлов, исходя из ранее определенной для бухты скорости осадконакопления 0,24 мм/год [8].

Таким образом, исследована стратификация донных осадков Севастопольской бухты на примере распространения ряда токсичных металлов и представлена интерпретация датировки неоднородностей распределения металлов в толще осадков, выполненной на основе абсолютной геохронологии по ^{137}Cs . Вертикальное профилирование донных осадков в Севастопольской бухте отражает характер изменчивости, которая формируется в результате физико-химических процессов (диагенеза, динамических, седиментационных), а также временной эволюции концентраций ряда токсичных металлов, обусловленной историей антропогенной нагрузки. Особенности стратификации исследованных металлов в условиях импактных зон обусловлены как геохимическими свойствами элементов, так и характером источников загрязнения и интенсивностью антропогенной нагрузки. Однако приуроченность максимальных концентраций целого ряда токсичных элементов к определенным временным интервалам свидетельствует о том, что последний фактор имеет преобладающее влияние на поведение ряда элементов, ибо типичные неоднородности – максимальные концентрации ряда токсичных металлов на профиле, сформированные в периоды интенсивных антропогенных нагрузок, – отнесены к определенным сегментам толщи ДО, датировка которых основана на абсолютной геохронологии [7 – 11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванов В.А., Овсяный Е.И., Репетин Л.Н. и др.* Гидролого-гидрохимический режим Севастопольской бухты и его изменения под воздействием климатических и антропогенных факторов. – Севастополь, 2006. – 90 с.
2. *Зернов С.А.* К вопросу об изучении жизни Черного моря // Записки Императ. акад. наук, сер.8. – 1913. – т.32, № 1. – 283 с.
3. *М049-П/02. Методика* выполнения измерений массовой доли металлов и оксидов металлов в порошковых пробах почв методом рентгенофлуоресцентного анализа. – СПб.: НПО «Спектрон», 2004. – 16 с.
4. *Митропольский Ю.А., Безбородов А.А., Овсяный Е.И.* Геохимия Черного моря. – Киев: Наукова думка, 1982. – 144 с.
5. *Митропольський О.Ю., Наседкін Є.І., Осокіна Н.П.* Екогеохімія Чорного моря. – Київ: Академперіодика, 2006. – 277 с.

6. Клёнкин А.А., Корпакова И.Г., Павленко Л.Ф., Темердашев З.А. Экосистема Азовского моря: антропогенное загрязнение.— Краснодар: АзНИРХ, 2007.— 324 с.
7. Ligeró R.A., Barrera M., Casas-Ruiz M., Sales D., Lopez-Aguayo F. Dating of marine sediments and time evolution of heavy metal concentrations in Bay of Cádiz, Spain // *Environmental Pollution*.— 2002.— v.118.— P.97-108.
8. Жерко Н.В., Егоров В.Н., Гулин С.Б., Малахова Л.В. Полихлорбифенилы в компонентах экосистемы Севастопольской бухты // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа*.— Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика.— 2001.— вып.2.— С.152-158.
9. Pennington, W., Cambray, R.S., Fisher, E.M. Observations on lake sediments using fallout ¹³⁷Cs // *Nature*.— 1973.— v.242.— P.342-346.
10. Duliu O.G., Cristache C., Oaie G., Culicov O.A., Frontasyeva M.V., Toma M. ENAA studies of pollution in anoxic Black Sea sediments // *Mar. Poll. Bull.*— 2009.— v.58b, № 8.— P.827-831.
11. Egorov V.N., Gulin S.B., Mizoyeva G.G., et al. Concentrations and inventories of radionuclides in sediments // *State of the environment of the Black Sea / Commis. on the Protection of the Black Sea (2001-2006/7)*.— Istanbul, 2008.— P.166-168.

Материал поступил в редакцию 5.11.2010 г.