

Ассимиляционная способность донных отложений Азовского моря в отношении меди и цинка

М. В. Буфетова

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

Аннотация

Цель работы – оценить ассимиляционную способность донных отложений Азовского моря в отношении меди и цинка по уровню их элиминации в геологическое депо в результате седиментационных процессов. Анализировались концентрации металлов в воде и донных отложениях в 1991–2023 гг. В 1998–2023 гг. средние значения меди в воде моря превышали ПДК (5 мкг/л) и находились в диапазоне 5.2–12 мкг/л. Концентрация меди в донных отложениях Азовского моря в 1991–1999 гг. составляла в среднем 29.8 мкг/г, в 2000–2010 гг. – 35.5 мкг/г, в 2011–2023 гг. – 9.3 мкг/г. Поток меди из воды в донные осадки открытой части моря варьировал в пределах 14–381 т/год, в Таганрогском заливе – 16–153 т/год. Периоды седиментационного оборота меди в открытом море и в Таганрогском заливе в среднем составляли 0.5 и 1.6 лет соответственно. Ассимиляционная способность донных отложений в отношении меди составила в открытой части моря 135.6 т/год, в Таганрогском заливе – 75.7 т/год. Концентрация цинка в воде превышала ПДК (50 мкг/л) в разные годы (в Кубано-Ахтарском и Кубано-Темрюкском районах – до 79 мкг/л). В донных осадках концентрация цинка весь период наблюдений находилась в диапазоне 17.1–98 мкг/г в открытом море и 19.0–111 мкг/г в заливе. Поток седиментационного самоочищения вод от цинка в открытой части моря находился в интервале 175–902 т/год, в Таганрогском заливе – 76–407 т/год. Период оборота цинка в открытой части моря варьировал в пределах 0.7–39.8 года, в заливе – 0.1–4.8 года. Ассимиляционная способность донных отложений в отношении цинка составила 313.6 т/год в открытой части моря и 169.1 т/год в Таганрогском заливе. Определение ассимиляционной способности донных осадков позволяет нормировать плановые поступления меди и цинка в акваторию Азовского моря.

Ключевые слова: Азовское море, медь, цинк, загрязнение, потоки тяжелых металлов, коэффициент накопления, самоочищение, поток меди, поток цинка, ассимиляционная способность

Благодарности: автор благодарна филиалу «Азовморинформцентр» ФГБВУ «Центр-регионводхоз» за многолетнее сотрудничество и предоставленные данные.

© Буфетова М. В., 2025



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: Буфетова М. В. Ассимиляционная способность донных отложений Азовского моря в отношении меди и цинка // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. 2025. № 1. С. 124–136. EDN YPQPAВ.

Assimilation Capacity of Azov Sea Bottom Sediments with Respect to Copper and Zinc

M. V. Bufetova

*Sergo Ordzhonikidze Russian State University for Geological Prospecting,
Moscow, Russia*

e-mail: mbufetova@mail.ru

Abstract

The work aims to assess the assimilation capacity of bottom sediments of the Sea of Azov with respect to copper and zinc by the level of their elimination into the geological depot as a result of sedimentation. The paper analyses metal concentrations in water and bottom sediments in 1991–2023. In 1998–2023, the average values of copper in sea water exceeded MAC (5 µg/L) and ranged 5.2–12 µg/L. The average concentration of copper in the bottom sediments of the Sea of Azov in 1991–1999 was 29.8 µg/g, in 2000–2010 it was 35.5 µg/g and in 2011–2023 it was 9.3 µg/g. The copper flux from the water to the bottom sediments of the open part of the sea ranged 14–381 t/year, whereas in Taganrog Bay it was 16–153 t/year. Sediment turnover periods of copper in the open sea and in Taganrog Bay averaged 0.5 and 1.6 years, respectively. The assimilation capacity of bottom sediments for copper in the open sea was 135.6 t/year and for Taganrog Bay it was 75.7 t/year. The zinc concentration in water exceeded its maximum permissible concentration (50 µg/L) in different years (up to 79 µg/L in Kuban-Akhtarsky and Kuban-Temryuksky districts). In the bottom sediments, the zinc concentration during the entire observation period was in the range of 17.1–98 µg/g in the open sea and 19.0–111 µg/g in the bay. The flux of sedimentation self-purification of water from zinc in the open sea was in the range of 175–902 t/year and in Taganrog Bay it was 76–407 t/year. The zinc turnover period in the open part of the sea varied within 0.7–39.8 years and in the bay, it was 0.1–4.8 years. The assimilation capacity of the bottom sediments with respect to zinc was 313.6 t/year for the open part of the sea and 169.1 t/year for Taganrog Bay. Determination of assimilation capacity of bottom sediments allows normalizing planned inputs of copper and zinc into the water area of the Sea of Azov.

Keywords: Sea of Azov, copper, zinc, pollution, heavy metal flux, accumulation coefficient, self-purification, copper flux, zinc flux, assimilation capacity

Acknowledgments: The author is grateful to *Azovmorinformtsentr*, a branch of *Tsentr-regionvodkhoz*, for long-term cooperation and provided data.

For citation: Bufetova, M.V., 2025. Assimilation Capacity of Azov Sea Bottom Sediments with Respect to Copper and Zinc. *Ecological Safety of Coastal and Shelf Zones of Sea*, (1), pp. 124–136.

Введение

Оценка способности акватории к самоочищению путем расчета ассимиляционной способности (АС) донных отложений по отношению к конкретному загрязняющему веществу может служить научно-технической основой поиска путей, позволяющих нормализовать экологическое состояние морских экосистем. Самоочищение водной среды является сложной совокупностью разбавления, миграции и перераспределения загрязняющих веществ [1].

В работе ¹⁾ показано, что под АС с точки зрения самоочищения может пониматься трансформируемый и безвозвратно элиминируемый поток загрязнений из морской среды в результате абиотических и биотических процессов ¹⁾.

Как отмечает В. Н. Егоров, с одной стороны, под АС морской среды подразумевается то количество загрязнителя, которое может быть разбавлено в воде акваторий так, чтобы концентрация загрязнителя в критических биотических компонентах экосистем не превысила предельно допустимых значений. С другой стороны, АС – это дифференциальный критерий, то есть предельный поток загрязнений, элиминируемый в водные или геологические депо [2, с. 238]. Данный подход по оценке АС реализован в работе [3], где на основе оценок предельных потоков элиминации радионуклидов, ртути и хлорорганических соединений из водной среды в донные осадки (геологические депо) б. Севастопольской получены значения АС донных отложений в отношении указанных загрязнителей. В частности, авторами получено, что АС донных отложений в отношении ртути составляет 32.7 т/год [3]. Методика расчета предельно допустимого потока также применялась в работе [4] для оценки АС донных отложений акватории Азовского моря в отношении свинца. Подобный способ оценки АС донных отложений в отношении меди и цинка применен в данной работе.

Азовское море – относительно небольшой мелководный водоем, который испытывает высокую антропогенную нагрузку. К числу наиболее значимых загрязняющих веществ, поступающих в акваторию Азовского моря, относятся тяжелые металлы, в том числе эссенциальные микроэлементы – медь и цинк, которые в низкой концентрации необходимы для метаболизма гидробионтов, но в более высокой становятся токсичными для них.

Цель работы – оценить АС донных отложений открытой части Азовского моря и Таганрогского залива в отношении меди и цинка по их элиминации в геологическое депо в результате седиментационных процессов.

При этом решались следующие задачи:

1. Изучить динамику загрязнения воды и донных отложений собственно моря и Таганрогского залива медью и цинком за 1991–2023 гг.
2. Изучить зависимость концентрации меди и цинка в донных отложениях от их концентрации в воде с учетом коэффициента накопления.
3. Оценить ежегодные потоки депонирования меди и цинка из воды в донные отложения в исследуемый период.
4. Определить период седиментационного оборота меди и цинка в водной среде.

Данное исследование продолжает серию работ, начатых статьей [4].

¹⁾ Поликарпов Г. Г., Егоров В. Н. Морская динамическая радиохимическая экология. Москва : Энергоатомиздат, 1986. С. 152. EDN LSOBWW.

Материалы и методы

В работе были использованы данные о концентрации меди и цинка в воде и донных отложениях в 2010–2023 гг., предоставленные филиалом «Азовмор-информцентр» ФГБВУ «Центррегионводхоз» в рамках сотрудничества с кафедрой экологии и природопользования Российского государственного геологоразведочного университета имени Серго Орджоникидзе (МГРИ). Для определения межгодовых трендов дополнительно были использованы литературные данные о содержании меди и цинка в воде Азовского моря с 1991 по 2009 г. [5, 6].

Предельно допустимая концентрация (ПДК_в) меди в морских водах объектов рыбохозяйственного назначения составляет 5 мкг/л, цинка – 50 мкг/л. Цинк и медь отнесены к 3-му классу опасности («умеренно опасные») и имеют токсикологический лимитирующий показатель вредности²⁾.

Поскольку в Российской Федерации не установлены стандарты качества донных отложений, оценка степени загрязненности исследуемых осадков может выполняться согласно работе³⁾, где указаны максимальные допустимые концентрации металлов в донных отложениях (англ. *maximum permissible concentration, MPC*). Так, MPC меди составляет 73 мкг/г сух. в., цинка – 620 мкг/г сух. в.

Пробы воды для анализа отбирали пробоотборной системой ПЭ-1220 согласно ГОСТ 31861-2012 и РД 52.24.309-2016 с поверхностного горизонта (0–5 м) в 32 точках (рис. 1). Определяли растворенные формы металлов. Пробы донных отложений для анализа отбирали на тех же станциях, что и пробы воды, при помощи пробоотборника-дночерпателя ДЧ-0.034 согласно ГОСТ 17.1.5.01-80 в поверхностном слое грунтов (0–5 см). Заборные работы и химический анализ проб воды и донных отложений выполняли по стандартным методикам.

Для оценки потоков Π (т/год) ежегодного депонирования меди и цинка в донные осадки использовали выражение [2]

$$\Pi = C_{\text{до}} S v_{\text{sed}}, \quad (1)$$

где $C_{\text{до}}$ – концентрация металла в поверхностном слое донных отложений, мкг/г; S – площадь рассматриваемой акватории, км²; v_{sed} – удельная скорость осадконакопления, г·м⁻²·год⁻¹.

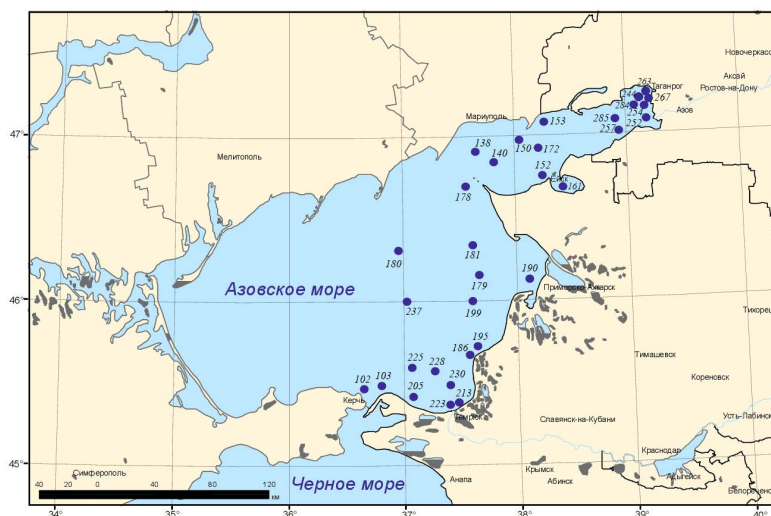
Период седиментационного оборота тяжелого металла в водной среде T (годы), равный отношению его пула в воде к потоку депонирования в донные отложения, отражает масштабы времени протекания процессов седиментационного самоочищения вод [2]:

$$T = (C_{\text{в}} S h_{\text{cp}}) / \Pi, \text{ или } T = (C_{\text{в}} V) / \Pi, \quad (2)$$

где $C_{\text{в}}$ – концентрация металла в воде, мкг/л; V – объем анализируемой акватории, км³; h_{cp} – средняя глубина анализируемой акватории, м.

²⁾ Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения : Приказ Министерства сельского хозяйства Российской Федерации от 13.12.2016 № 552.

³⁾ Warner H., van Dokkum R. Water pollution control in the Netherlands. Policy and practice 2001 : RIZA report 2002.009. Lelystad, 2002. 77 p. (Nieuwe Nederlandse Liste. Altlasten Spektrum 3/95). URL: <https://edepot.wur.nl/674312> (дата обращения: 2.03.2025).



Р и с . 1 . Схема отбора проб воды и донных отложений в 2010–2023 гг. (нумерация станций филиала «Азовморинформцентр» ФГБВУ «Центррегионводхоз»)

F i g . 1 . Map of water and bottom sediments sampling in 2010–2023 (numbering of stations by Azovmorinformcenter branch of Tsentrregionvodkhoz)

Коэффициенты накопления (K_n) тяжелых металлов донными отложениями рассчитывали по формуле [2]:

$$K_n = 1000 (C_{до} / C_в).$$

Зависимость между коэффициентом накопления металлов в донных осадках (K_n) и их концентрацией в воде ($C_в$) описывается уравнением прямой на графиках с логарифмическим масштабом по осям ординат ($K_n - C_в$). Это указывает, что процессы сорбционного взаимодействия донных осадков с растворенными в воде тяжелыми металлами описываются степенной функцией, которая совпадает с уравнением адсорбции Фрейндлиха:

$$K_n = C_{до} / C_в = a C_в^{-n}, \quad (3)$$

где a – коэффициент, который соответствует адсорбции и зависит от природы адсорбента и адсорбата, определяется графически; n – показатель степени.

АС донных осадков акваторий определяется из соотношения [2, с. 283]

$$Q = S v_{sed} C_{до}, \quad (4)$$

где S – площадь рассматриваемой акватории, $км^2$; v_{sed} – удельная скорость осадконакопления, $г \cdot м^{-2} \cdot год^{-1}$. С учетом формулы (3) и уравнения (4) выражение $C_{до} = C_в K_n$ трансформируется в соотношение, которое можно использовать для нормирования по экотоксикологическим критериям (при $C_в = ПДК$):

$$Q = S v_{sed} C_в a C_в^{-n}, \quad (5)$$

где S – площадь рассматриваемой акватории, $км^2$; v_{sed} – удельная скорость осадконакопления, $г \cdot м^{-2} \cdot год^{-1}$; $C_в$ – концентрация металла в воде, $мкг/л$; a – коэффициент, который соответствует адсорбции и зависит от природы адсорбента и адсорбата, определяется графически (выделен полужирным шрифтом в уравнении степенной функции на рис. 2, e и 3, e); n – показатель степени.

Параметры районов исследования

Parameters of the studied areas

Район / Area	Площадь, км ² / Total area, km ² [7]	Объем, км ³ / Volume, km ³ [7]	Средняя глубина, м / Average depth, m [7]	Средняя удельная скорость осадконакопления ⁴⁾ , г·м ⁻² ·год ⁻¹ / Average rate of sedimentation ¹⁾ , g·m ⁻² ·year ⁻¹
Таганрогский залив / Taganrog Bay	5600	25	4.9	700
Открытая часть моря / Open sea	33 400	231	7	300

АС донных отложений открытой части моря и Таганрогского залива (таблица) рассчитывали в отношении меди за 1991–2023 гг., в отношении цинка – за 1993–2023 гг.

Результаты

Медь. Наиболее мощным источником антропогенного поступления меди в окружающую среду – до 75 % от общей суммы – является производство цветных металлов [8]. Этот микроэлемент интенсивно переносится с атмосферными потоками. До 13 % от суммарной концентрации меди в поверхностных водах морей составляет доля сухих выпадений с ветровой пылью и атмосферными осадками [5]. Речной сток Дона и Кубани также является значимым источником поступления меди. Так, по результатам исследований [9], в нижнем течении р. Дон концентрация меди повсеместно превышала ПДК_в для пресных вод объектов рыбохозяйственного значения, а в работе [10] она варьировала в пределах 1–14 мкг/л (среднее значение 3.5 мкг/л). Частично медь поступает с продуктами абразии берегов, что обуславливает ее высокое содержание в прибрежной зоне Таганрогского залива [11]. Кроме того, в экосистему Азовского моря медь может поступать с диффузным смывом минеральных удобрений и химических средств защиты растений с сельскохозяйственных угодий, расположенных на водосборах рек бассейна Дона и Кубани [12], а также со сточными водами промышленных и хозяйственно-бытовых предприятий, коммунального хозяйства [5, 9–11]. Так, по обобщенным данным, сброс меди в составе сточных вод в Азовское море в границах Ростовской области, по данным из федерального статистического отчета по форме 2-ТП (водхоз) за 2023 г., составляет 64.7 кг (данные отдела водных ресурсов Ростовской области Донского бассейнового водного управления, г. Ростов-на-Дону).

Концентрация меди в воде Азовского моря в различные годы превышала ПДК_в. В 1991–1995 гг. ее концентрация в воде открытой части моря

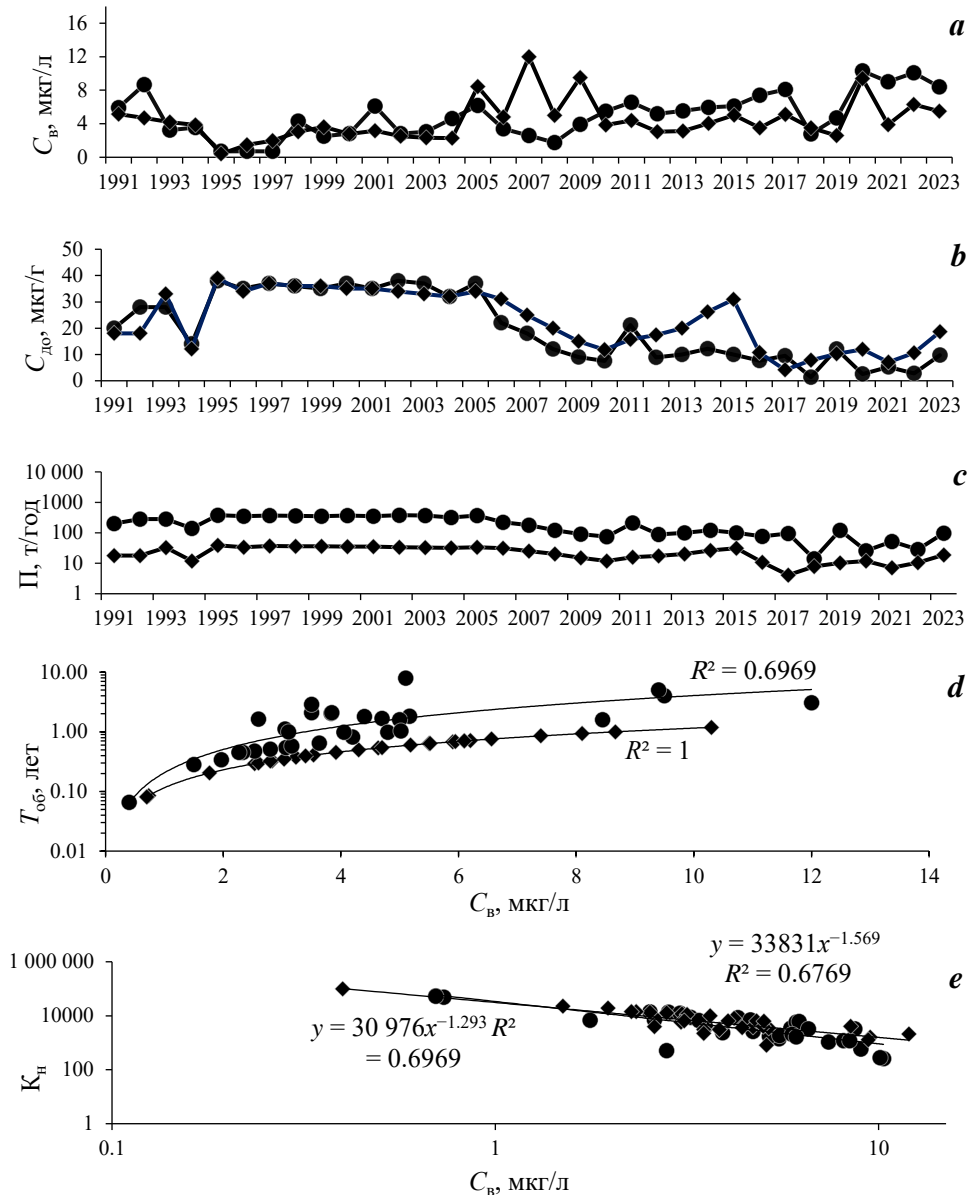
⁴⁾ Сорокина В. В. Особенности терригенного осадконакопления в Азовском море во второй половине XX века : дис. ... канд. геогр. наук : 25.00.28. Ростов-на-Дону : Ростовский государственный университет, 2006. 216 с.

и Таганрогского залива снижалась (рис. 2, *a*), а затем в обоих районах наблюдался тренд увеличения загрязнения вод медью. С 2010 по 2017 г. среднегодовая концентрация меди в открытой части моря превышала ПДК_в и находилась в диапазоне 5.2–8.1 мкг/л. По результатам исследований 2020–2023 гг., среднегодовые значения меди в открытой части моря и в Таганрогском заливе превышали ПДК_в и составляли 9.5 и 6.2 мкг/л соответственно.

Физико-химический состав донных отложений дает информацию о накоплении и распределении тяжелых металлов за более продолжительный период времени, чем анализ воды, характеризующий ее качество только в данный момент [13]. Особая роль среди внутриводоемных процессов принадлежит сорбции ионов и соединений тяжелых металлов взвешенным веществом и донными отложениями, которые, по мнению многих исследователей, являются определяющими, вносящими наибольший вклад в самоочищающую способность водного объекта. Интенсивность сорбции зависит от значения pH и Eh среды, присутствия глинистых частиц, лигандов, гуминовых кислот, железомарганцевых оксидов и ряда связывающих медь катионов [14].

Пространственное распределение меди в донных отложениях Азовского моря отличалось мозаичностью и непостоянством. Так, в 1991–1999 гг. концентрация меди находилась в пределах 21.0–37.0 мкг/г сух. в. (в среднем 29.8 мкг/г сух. в.), в 2000–2005 гг. – 33.0–42.0 мкг/г сух. в. (в среднем 35.5 мкг/г сух. в.) и далее снижалась с некоторым увеличением в отдельные годы (рис. 2, *b*). Как показывают данные, в указанные периоды не наблюдались значения, превышающие значение МРС. В 2011–2023 гг. концентрация в открытом море находилась в диапазоне 1.4–30 мкг/г сух. в. (в среднем 9.3 мкг/г сух. в.), а в Таганрогском заливе от 4.1 до 40 мкг/г сух. в. (в среднем 15.2 мкг/г сух. в.). Наибольшие концентрации меди в донных отложениях зафиксированы в областях развития глинистых илов: в центральной, северо-западной и западной частях Таганрогского залива, Ясенском заливе, южной и центральной частях моря, а также на взморье р. Кубани.

Расчеты по формуле (1) показали, что седиментационный поток депонирования меди в донные осадки в открытой части моря варьировал в разные годы в пределах 14–381 т/год (в среднем 217 т/год), а в Таганрогском заливе – 16–153 т/год (в среднем 95 т/год) (рис. 2, *c*). Периоды седиментационного оборота меди в собственно море и в Таганрогском заливе, рассчитанные по формуле (2) при различных концентрациях меди в воде, в среднем составляли 0.5 и 1.6 года соответственно (рис. 2, *d*). Зависимость коэффициента накопления меди донными осадками от ее содержания в водной среде показывает умеренную связь и описывается уравнением прямой линии в логарифмических масштабах по осям ординат (рис. 2, *e*). При аппроксимации этих данных уравнением степенной функции было получено для открытой части моря: $K_n = 33\,831 C_v^{-1.569}$, для Таганрогского залива: $K_n = 30\,976 C_v^{-1.293}$. Показано, что параметры этих уравнений являются показателями АС донных отложений в отношении меди. Они могут использоваться для целей экологического нормирования с учетом санитарно-гигиенических норм. Если принять $C_v = \text{ПДК}_v$, то K_n меди для открытой части моря составит 2708, для Таганрогского залива – 3866. Для оценки АС донных отложений открытой части Азовского моря, подставляя соответствующие значения в выражение (5) и учитывая размерность, получаем $Q = 135.6$ т/год; для Таганрогского залива $Q = 75.7$ т/год.



Р и с . 2. Характеристики распределения меди в открытой части моря (●) и Таганрогском заливе (◆): концентрация в воде (a); концентрация в поверхностном слое донных отложений сухой массы (b); поток депонирования меди в толщу донных осадков (c); период седиментационного оборота меди в воде (d); зависимость изменения коэффициента накопления меди донными отложениями от его концентрации в воде (e)

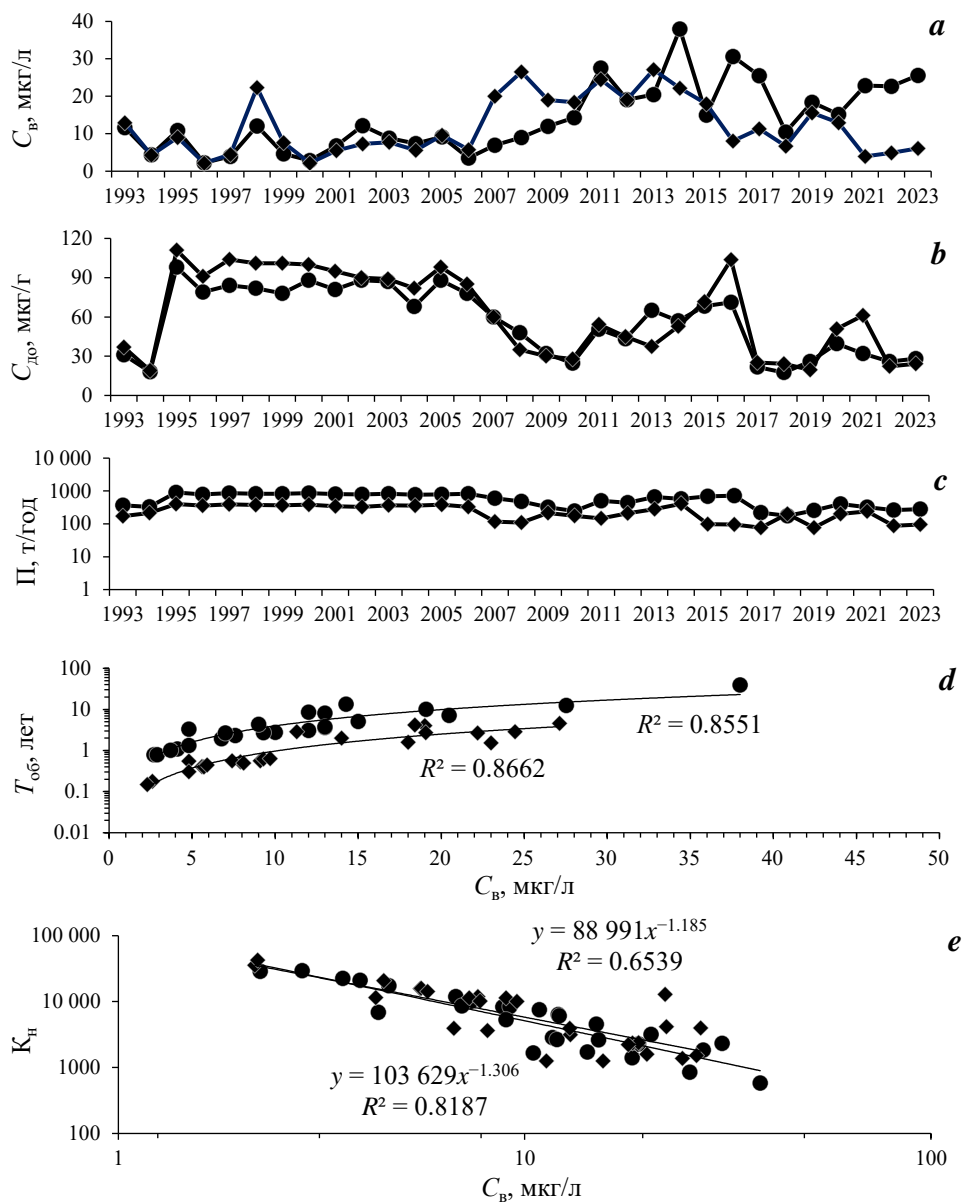
Fig. 2. Characteristics of copper distribution in open sea (●) and Taganrog Bay (◆): concentration in water, µg/L (a); concentration in the surface layer of bottom sediments, µg/g dry mass (b); flux of copper deposition into bottom sediments, t/year (c); period of sedimentation turnover of copper in water, years (d); dependence of the change in the coefficient of copper accumulation in bottom sediments on its concentration in water (e)

Необходимо отметить, что помимо седиментации на границе раздела вода – дно происходит взмучивание осадочного вещества. При высоких значениях динамической скорости у дна это вещество взмучивается и вновь поступает в воду. Для Азовского моря это особенно важно ввиду его мелководности и склонности верхнего слоя донных отложений к ресуспензированию. С учетом результатов работ [15, 16] и собственных данных в нашем исследовании было сделано допущение, что скорость оседания частиц после взмучивания составит 7.5 мм/с (алеврит) и 0.04 мм/с (ил). Таким образом, период гравитационного возврата взвесей из поверхностных слоев моря в состав донных отложений на глубину до 15 м не будет превышать 28–30 ч, то есть будет оцениваться суточным масштабом времени. В нашем случае рассматривался среднегодовой масштаб исследования. Поэтому эффект взмучивания учитывался интегрально при оценках скорости седиментационных процессов.

Цинк. Цинк попадает в природные воды в результате разрушения и растворения горных пород и минералов (ZnS – сфалерит, ZnO – цинкит, $ZnSO_4 \times 7H_2O$ – госларит, $ZnCO_3$ – смитсонит и др.), а также со сточными водами горно-обогатительных комбинатов и гальванических цехов, производств пергаментной бумаги, минеральных красок, вискозного волокна [17]. Например, сброс цинка в Азовское море в составе сточных вод предприятий Ростовской области за 2023 г. составил 570 кг (по данным формы 2-ТП «Водхоз»). Цинк является одним из жизненно необходимых элементов для биоты. Гормональный метаболизм, иммунные реакции, стабилизация рибосом и мембран клеток гидробионтов невозможны без участия цинка⁵⁾. Содержание цинка в незагрязненных водоемах обычно составляет 0.5–15 мкг/л. По токсическому воздействию на биоту цинк занимает промежуточное положение между ртутью и медью с одной стороны, и свинцом и кадмием – с другой, существенно влияя на поведенческие и репродуктивные функции рыб¹⁾.

В Азовском море период 1993–2006 гг. характеризуется невысокими среднегодовыми концентрациями цинка в диапазоне 2.2–12.2 мкг/л в открытой части моря и 2.2–22.3 мкг/л в Таганрогском заливе (рис. 3). В 2007–2014 гг. наблюдался постепенный рост среднегодовой концентрации до 38 мкг/л в открытой части моря и 27 мкг/л – в Таганрогском заливе. В 2020–2023 гг. содержание цинка в открытой части моря составило 21.5 мкг/л, в Таганрогском заливе – 6.9 мкг/л (рис. 3, а). Концентрация цинка в нескольких пробах воды превышала ПДК_в в разные годы, в основном в Кубано-Ахтарском и Кубано-Темрюкском районах (до 79 мкг/л), что объясняется влиянием городов Приморско-Ахтарск, Темрюк, выносом металлов с водами р. Кубани, загрязненными сбросами с рисовых чеков и стоками с прилегающих полей, а также выносом загрязнений с ливневыми водами селитебных территорий [18]. В пробе воды, отобранной в центральной части Таганрогского залива 16.10.2014, была зафиксирована концентрация цинка 750 мкг/л. Такое аномально высокое значение может быть связано с сильным наводнением 24.09.2014 в Таганрогском заливе и устье Дона, когда уровень воды поднялся на 251 см. Для Таганрогского залива значимым источником поступления цинка являются речные воды Дона. В работе [10] приводятся данные о содержании растворенных

⁵⁾ Мур Д. В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. Москва : Мир, 1987. 286 с.



Р и с . 3 . Характеристики распределения цинка в открытой части моря (●) и Таганрогском заливе (◆): концентрация в воде (a); концентрация в поверхностном слое донных отложений (b); поток депонирования цинка в толщу донных осадков (c); период седиментационного оборота цинка в воде (d); зависимость изменения коэффициента накопления цинка донными отложениями от его концентрации в воде (e)

F i g . 3 . Characteristics of zinc distribution in the open sea (●) and Taganrog Bay (◆): concentration in water, $\mu\text{g/L}$ (a); concentration in the surface layer of bottom sediments, $\mu\text{g/g}$ dry mass (b); flow of zinc deposition into bottom sediments, t/year (c); period of sedimentation turnover of zinc in water, years (d); dependence of the change in the coefficient of zinc accumulation by bottom sediments on its concentration in water (e)

форм цинка в воде нижнего течения р. Дон. Так, концентрация цинка находилась в пределах 1–10 мкг/л (среднее значение 5.6 мкг/л) [18].

В донных осадках концентрация цинка не достигала *MPC* весь период наблюдений и находилась в диапазоне 17.1–98.0 мкг/г в собственно море и 19.0–111.0 мкг/г в заливе (рис. 3, *b*). Более высокие значения цинка соответствуют зоне распространения глинистых илов.

Результаты оценки по формуле (1) потоков депонирования цинка в донных осадках свидетельствуют (рис. 3, *c*), что поток седиментационного самоочищения вод от этого микроэлемента в открытой части моря составлял 175–902 т/год (при среднем 601 т/год), а в Таганрогском заливе 76–407 т/год (среднее 256 т/год). На рис. 3, *d* видно, что в открытой части моря период седиментационного оборота цинка составлял 0.7–39.8 года, а в Таганрогском заливе 0.1–4.8 года (рис. 3, *d*). На рис. 3, *d* видно, что зависимость изменения коэффициентов накопления цинка донными осадками при различных его концентрациях в воде с достаточной степенью адекватности описывается уравнением прямой линии в логарифмическом масштабе по осям ординат (рис. 3, *e*). Для открытой части моря: $K_n = 103629 C_v^{-1.306}$, для Таганрогского залива – $K_n = 88991 C_v^{-1.185}$. Если принять $C_v = \text{ПДК}_v$, то K_n для открытой части моря составит 626, для Таганрогского залива – 863.1.

АС донных отложений в отношении цинка, рассчитанная по соотношению (5), составила 313.6 т/год для открытой части моря и 169.1 т/год для Таганрогского залива.

Полученные расчетные значения АС донных отложений могут быть использованы для нормирования сбросов меди и цинка в экосистему Азовского моря.

Выводы

На основании данных за 30-летний период исследований установлено, что среднегодовые концентрации меди в растворенной форме в воде в разные годы превышали ПДК_v для водоемов рыбохозяйственного значения в 1.5–2 раза как в открытой части моря, так и в Таганрогском заливе. В отдельных пробах значения концентрации меди достигали 4–5 ПДК_v , в основном в Кубано-Ахтарском районе и в восточной части Таганрогского залива. В открытой части моря среднегодовые концентрации меди за последние пять лет были несколько выше, чем в заливе. Среднегодовые концентрации цинка в воде Азовского моря не превышали ПДК_v за весь период исследования. Более высокие значения в открытой части моря фиксировались в Кубано-Ахтарском и Кубано-Темрюкском районах, в Таганрогском заливе – в районе Миусского лимана и зоне влияния г. Ейска.

Содержание меди и цинка в донных отложениях Азовского моря не достигало *MPC*, наиболее высокие значения указанных металлов зафиксированы в областях распространения глинистых илов.

Данные о скорости осадконакопления и концентрации меди и цинка в донных отложениях позволили нам оценить потоки седиментационного самоочищения вод от данных металлов. Поток депонирования приводит к уменьшению содержания загрязняющих веществ в воде, то есть влияние потока направлено на компенсацию вызвавших его причин. Таким образом, поток депонирования металлов в донные отложения демонстрирует проявление в природных условиях принципа Ле Шателье – Брауна. В открытой части моря поток депонирования

меди в среднем составил 217 т/год, в Таганрогском заливе 95 т/год. Поток цинка из воды в донные отложения в среднем составлял 601 т/год в открытом море и 256 т/год в Таганрогском заливе.

Периоды седиментационного оборота отражают масштабы времени протекания седиментационного самоочищения вод. В открытой части моря этот параметр в отношении меди составил в среднем 0.5 года, в Таганрогском заливе – 1.6 года. Период оборота цинка составлял в среднем 7.7 года в открытом море и 1.8 года в Таганрогском заливе.

Исследование тренда изменения коэффициента накопления меди и цинка донными отложениями показало, что повышенная интенсивность седиментационного самоочищения вод при низких концентрациях меди и цинка в воде обеспечивалась высокой (при $K_n > n \cdot 10^4$ единиц) концентрирующей способностью донных отложений. С увеличением степени загрязнения вод медью и цинком значение K_n снижалось; соответственно, вклад седиментационных процессов в самоочищение вод уменьшался.

Значения АС донных отложений, выраженные через размерности потоков, могут быть приняты как количественные критерии нормирования предельно допустимого количества поступающих в акваторию загрязняющих веществ, при котором их концентрация в воде не превысит ПДК_в. Таким образом, для нормального функционирования экосистемы в открытую часть Азовского моря не должно поступать более 135.6 т/год меди и 313.6 т/год цинка, в Таганрогский залив – 75.7 т/год меди и 169.1 т/год цинка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Моделирование процессов самоочищения вод / под ред. Г. А. Гольдберга, В. И. Заца. Севастополь : ИнБЮМ, 1991. 59 с. EDN HFIEWK.
2. *Егоров В. Н.* Теория радиоизотопного и химического гомеостаза морских экосистем. Севастополь : ФИЦ ИнБЮМ, 2019. 356 с. EDN HNMPDC. <https://doi.org/10.21072/978-5-6042938>
3. Нормирование качества вод Севастопольской бухты по потокам депонирования загрязняющих веществ в донные отложения / В. Н. Егоров [и др.] // Водные ресурсы. 2018. Т. 45, № 2. С. 188–195. EDN VZHWGD. <https://doi.org/10.7868/S0321059618020086>
4. *Буфетова М. В., Егоров В. Н.* Загрязнение свинцом воды и донных отложений Таганрогского залива и открытой части Азовского моря в 1991–2020 годах // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. 2023. № 2. С. 105–119. EDN PFVZIU.
5. Экосистема Азовского моря: антропогенное загрязнение / А. А. Клёнкин [и др.]. Краснодар, 2007. 324 с. URL: <http://dspace.vniro.ru/handle/123456789/1656> (дата обращения: 28.04.2024).
6. Тяжелые металлы в экосистеме Азовского моря / И. В. Кораблина [и др.] // Вопросы рыболовства. 2018. Т. 19, № 4. С. 509–521. EDN YNJXDN. <https://doi.org/10.36038/0234-2774-2018-19-4-509-521>
7. Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР. Т. 5 : Азовское море. Санкт-Петербург : Гидрометеиздат, 1991. 236 с.
8. *Путилина В. С., Галицкая И. В., Юганова Т. И.* Сорбционные процессы при загрязнении подземных вод тяжелыми металлами и радиоактивными элементами. Медь. Аналитический обзор. Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2013. Вып. 100. 95 с. URL: <http://www.spsl.nsc.ru/o-biblioteke/osnovnye-strukturnye-podrazdeleniya/lisa/putilina-v-s-med/> (дата обращения: 25.02.2025).

9. Особенности водной экосистемы Нижнего Дона в позднеосенний период / Г. Г. Матишов [и др.] // Водные ресурсы. 2016. Т. 43, № 6. С. 620–632. EDN WXSQAP. <https://doi.org/10.7868/S0321059616060043>
10. Гарькуша Д. Н., Федоров Ю. А., Предеина Л. М. Пространственно-временная изменчивость концентрации меди и цинка в воде нижнего течения реки Дон // Метеорология и гидрология. 2022. № 3. С. 106–117. EDN MDTTRZ. <https://doi.org/10.52002/0130-2906-2022-3-106-117>
11. Хрусталеv Ю. П. Основные проблемы геохимии седиментогенеза в Азовском море. Апатиты : Изд-во КНЦ РАН, 1999. 247 с.
12. Буфетова М. В. Анализ изменения коэффициента донной аккумуляции тяжелых металлов от их концентрации в воде Азовского моря // Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. География. Геология. 2020. Т. 6, № 2. С. 193–206. EDN CQYEWY.
13. Физико-химические аспекты миграционных процессов тяжелых металлов в природных водных системах / О. А. Давыдова [и др.] // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2016. Т. 8, № 2. С. 40–50. EDN VVGNMV. <https://doi.org/10.14529/chem160205>
14. Определение эффективности нейтрализации кислого дренажа геохимическими барьерами на основе природных материалов с помощью метода РФА СИ / О. П. Саева [и др.] // Известия РАН. Серия физическая. 2013. Т. 77, № 2. С. 236–239. EDN PUATUZ. <https://doi.org/10.7868/S0367676513020300>
15. Мартынов С. Д., Рябченко В. А., Рыбалко А. Е. Моделирование процесса взмучивания донных осадков в Невской губе // Ученые записки Российского государственного гидрометеорологического университета. 2011. Вып. 20. С. 13–26. EDN ONOEXB.
16. Герасюк В. С., Бердников С. В. Экспериментальная оценка скорости осаждения взвешенного вещества вод в устье Дона и Таганрогском заливе // Океанология. 2021. Т. 61, № 5. С. 780–790. EDN GGHROS. <https://doi.org/10.31857/S0030157421040055>
17. Путилина В. С., Галицкая И. В., Юганова Т. И. Сорбционные процессы при загрязнении подземных вод тяжелыми металлами и радиоактивными элементами. Цинк. Аналитический обзор. Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2014. Сер. Экология. Вып. 102. 99 с.
18. Буфетова М. В. Динамика многолетней изменчивости содержания меди и цинка в воде Азовского моря (1991–2023 гг.) // Изучение водных и наземных экосистем: история и современность: тезисы докладов III Международной научно-практической конференции. 2–7 сентября 2024 г. Севастополь. Севастополь : ФИЦ ИнБЮМ, 2024. С. 198–199.

Поступила 15.05.2024 г.; одобрена после рецензирования 10.09.2024 г.; принята к публикации 17.12.2024 г.; опубликована 31.03.2025 г.

Об авторе:

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

Автор прочитал и одобрил окончательный вариант рукописи.