

ГЕОЭКОЛОГИЯ

УДК 504.423:504.4.054

ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ АЗОВСКОГО МОРЯ
ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

М.В. БУФЕТОВА¹, О.Н. ФЕНЬ²

¹Российский государственный геологоразведочный университет
117997, Россия, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 23; e-mail: mbufetova@mail.ru

²«Информационно-аналитический центр по водопользованию и мониторингу Азовского моря»
ФГУ «Азовморинформцентр»,
347923, Россия, Ростовская обл., г. Таганрог, ул. Инструментальная, 48; e-mail: azovmonitoring@mail.ru

Дана оценка состояния загрязнения донных отложений Азовского моря тяжёлыми металлами — Pb, Cd, Cu, Zn, Hg с использованием данных ФГУ «Азовморинформцентр» (концентрации тяжелых металлов в донных отложениях за 2010—2014 гг.) и литературных данных за 1991—2009 гг. Наибольшие концентрации Pb (22—23 мкг/г при допустимой концентрации 85 мкг/г) наблюдалась в Таганрогском заливе и собственно море в середине и конце 90-х гг. В 2014 г. максимальные концентрации в донных отложениях составили 44 мкг/г при средней концентрации в собственно море 10 мкг/г. В 2013—2014 гг. зафиксировано превышение допустимых концентраций по Cd — до 1,5 мкг/г. Превышение допустимого уровня Cu (38 мкг/г, при допустимой концентрации 35 мкг/г) наблюдалось с 1992 по 2005 гг., как в Таганрогском заливе, так и по всему морю. В 2014 г. концентрации Cu по всей площади моря оставались высокими — до 30,2 мкг/г. В 90-е гг. в Азовском море отмечались высокие концентрации Zn (104 мкг/г), в 2014 г. — 48—50 мкг/г, максимально 130 мкг/г (допустимая 140 мкг/г). В донных отложениях Азовского моря не зафиксированы высокие концентрации Hg, максимальное содержание наблюдалось в 90-е гг., затем концентрации снижались и в 2014 г. не превышали 0,041 мкг/г (допустимая 0,3 мкг/г).

Ключевые слова: Азовское море; тяжелые металлы; донные отложения; экологическая обстановка.

ASSESSMENT OF POLLUTION OF AZOV SEA BOTTOM SEDIMENTS
WITH HEAVY METALS

M.V.BUFETOVA¹, O.N.FEN²

¹Russian State Geological Prospecting University
117997, Russia, Moscow, Miklouho-Maklaya street, 23; e-mail: mbufetova@mail.ru

²«Azovmorinformtsentr»
347923, Russia, Rostov region, Taganrog, St. Instrumentalnaya, 48; e-mail: azovmonitoring@mail.ru

The assessment of the state of pollution of Azov sea bottom sediments with heavy metals — Pb, Cd, Cu, Zn, and Hg using the data of «Azovmorinformtsentr» (concentration of heavy metals in bottom sediments in 2010—2014) and published data for 1991—2009 is shown. The highest Pb concentrations (22 to 23 rg/g for the allowable concentration of 85 rg/g) were observed in the Taganrog Bay and the sea itself in the mid and late 90-s. In 2014 the maximum concentration in sediments was 44 rg/g with an average concentration actually in sea equal to 10 rg/g. In 2013—2014 excess of permissible concentrations for Cd of 1,5 rg/g was documented. Exceeding of the permissible level of Cu (38 rg/g for the allowable concentration of 35 rg/g) was observed in the period from 1992 to 2005, as in the Taganrog Bay and around the sea. In 2014, the concentration of Cu over the entire area of the sea was still high — 30,2 rg/g. In the 90-s in the sea of Azov there was a high Zn concentration (104 rg/g), in 2014 — 48—50 rg/g, a maximum of 130 rg/g (allowable — 140 rg/g). In bottom sediments of the Azov sea there are not the high concentrations of Hg, the maximum content was observed in the 90-s, then the concentration declined and in 2014 does not exceed 0,041 rg/g (maximum of 0,3 rg/g).

Keywords: Azov Sea; heavy metals; bottom sediments; environmental conditions.

Донные отложения являются важнейшей составляющей морских экосистем и в значительной степени определяют их состояние. Здесь аккумулируется большая часть органических и неорганических, в том числе наиболее опасных и токсичных, загрязняющих веществ, которые при ветровом взмучивании, проведении дноуглубительных работ, дампинге могут переходить в водную толщу, вызывая её вторичное загрязнение. Загрязнённые донные отложения, являясь средой обитания многочисленных классов бентосной фауны, влияют на её видовой состав, биоаккумуляцию наиболее опасных веществ, нарушение цепи биоценоза. Поэтому необходимо исследовать загрязнения донных отложений.

Как сложная многокомпонентная система донные отложения в зависимости от условий, сложившихся в водоёме, могут служить либо источником поступления химических соединений в толщу воды, либо их аккумулятором.

К числу главных загрязняющих веществ донных отложений относятся тяжёлые металлы, отличающиеся максимальной накопительной способностью и высокой токсичностью. Так, в отличие от органических загрязняющих веществ в той или иной степени подверженных хеомобиодеградации, тяжёлые металлы лишь перераспределяются в различных элементах водного объекта, накапливаясь

в различных компонентах экосистем, в том числе в гидробионтах.

Особого внимания в связи с загрязнением тяжёлыми металлами заслуживают водоёмы, площадь водосбора которых включает промышленно развитые территории. Пример такого водного объекта — Азовское море, которое обладает статусом рыбохозяйственного водоёма высшей категории.

Материалы и методика

Авторами были использованы данные, предоставленные ФГУ «Азовморинформцентр» по концентрации Pb, Cd, Cu, Zn, Hg в донных отложениях в 2010–2014 гг. Пробы донных отложений для анализа отбирались пробоотборником-дночерпателем ДЧ-0.034, согласно ГОСТ 17.1.5.01-80¹, в 29 точках поверхностного слоя (рис. 1). Исследования проводились на акватории, которая относится к юрисдикции Российской Федерации.

Пробы донных отложений отбирались ежегодно, в основном в летний период. Их химический анализ на содержание свинца, кадмия, меди и цинка производился, в соответствии с методикой М-МВИ-80-2008², нижний предел чувствительности свинца, меди и цинка составил 0,0005 мг/г; кадмия — 0,00005 мг/г. Все содержания указанных тяжёлых металлов были измерены на приборе ААС



Рис. 1. Схема ежегодного отбора проб донных отложений в 2010–2014 гг.

¹ ГОСТ 17.1.5.01-80. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность (с изменением, 2002).

² Методика выполнения измерений массовой доли элементов в пробах почв, грунта и донных отложениях методами атомно-эмиссионной спектроскопии и атомно-абсорбционной спектроскопии. М-МВИ-80-2008. СПб, 2008.

КВАНТ-Z-ЭТА в аттестованной лаборатории ФГУ «Азовморинформцентр». Определение ртути в донных отложениях проводилось по методике ПНД Ф 16.1:2.23-2000³, с помощью анализатора РА-915+, нижний предел чувствительности — $5 \cdot 10^{-6}$ мг/г.

Также для определения межгодовых трендов были использованы данные по содержанию тяжёлых металлов (Pb, Cd, Cu, Zn, Hg) в донных отложениях Азовского моря за 1986—2009 гг. [2].

В Азовском море были выделены три участка: Таганрогский залив, открытая акватория Азовского моря (собственно море) и Керченский пролив с предпроливьем, что основано на их морфометрических и гидрологических особенностях.

Результаты и обсуждение

В экосистему моря загрязняющие вещества поступают как из природных, так и антропогенных источников, а один из главных — речной сток, в основном рек Дона и Кубани. Например, суммарное количество тяжёлых металлов, поступающих со стоком р. Дон в Азовское море в 1995—2006 гг., составило от 52,6 до 596 т в год [2].

Также поступают тяжёлые металлы вместе с атмосферными осадками. В 2005 г. средняя концентрация цинка в атмосферных осадках, выпавших на поверхность Азовского моря, составила 87, меди — 8,3, свинца — 5,3, кадмия — 3, ртути — 0,24 мкг/л [2].

В последние годы на море увеличились объёмы перевозок различных грузов. Медь, свинец и цинк используются как покрытие судовых механизмов и материал трубопроводов, при коррозии эти элементы попадают в морскую среду.

В связи с интенсификацией судоходства работы по строительству новых и реконструкции существующих портов значительно расширились. Это требует существенного увеличения объёмов дноуглубительных работ как на акватории самих портов, так и на подходах к ним. Подобные работы относятся к одному из основных факторов техногенного давления на морские экосистемы. В результате последующего дампинга загрязнённого грунта в морскую среду попадают десятки тысяч тонн различных токсикантов, в том числе и тяжёлых металлов. Из перечня определяемых металлов наиболее часто в грунте портовых акваторий выявляют медь, свинец, кадмий и цинк. Необходимо отметить, что

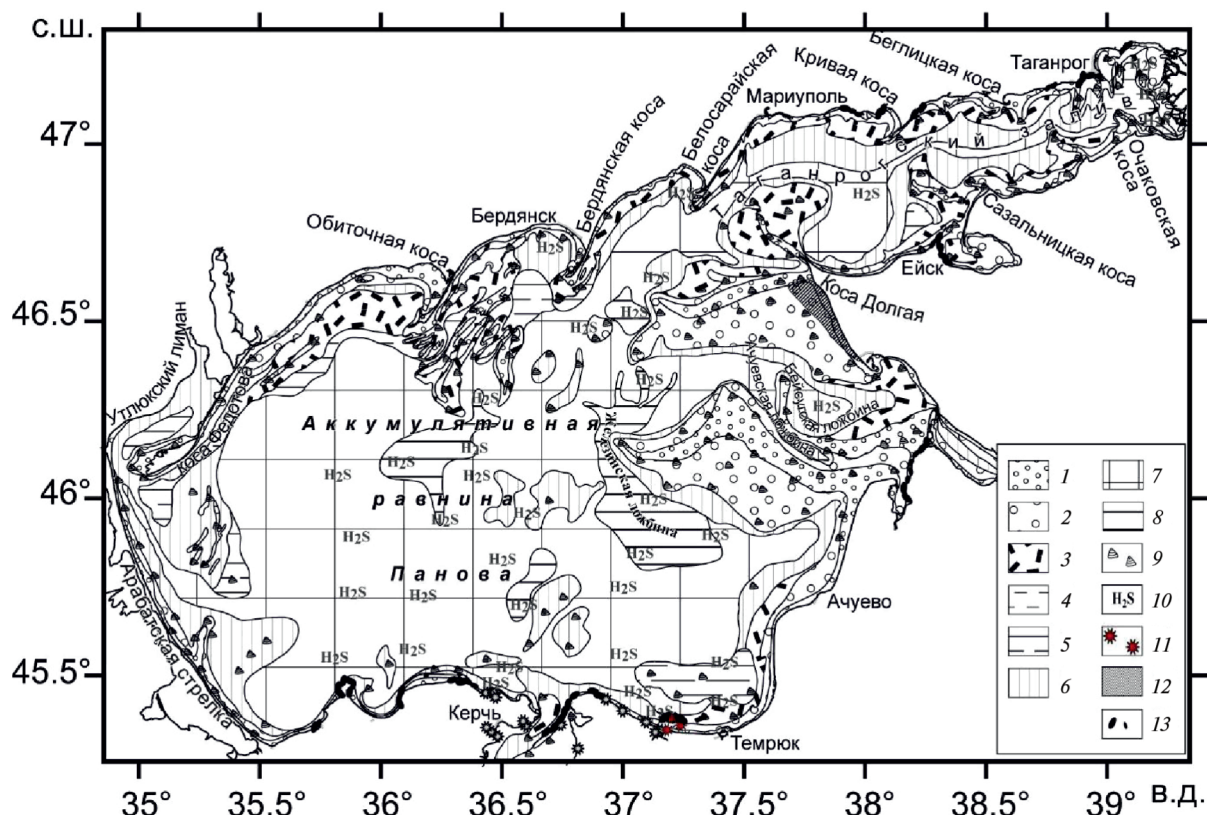


Рис. 2. Карта донных осадков Азовского моря [4]: 1 — песок средне-мелкозернистый с ракушей (фракция 1—0,1 мм > 70%); 2 — песок алевритово-илистый (фракция 1—0,1 мм — 50—70%); 3 — смешанный тип осадка (алевритово-илисто-песчаный); 4 — алеврит (фракция 0,1—0,01 мм > 70%); 5 — илистый алеврит (фракция 0,1—0,01 мм — 50—70%); 6 — илы с примесью <0,01 > 50—70 %); 7 — глинистый ил (фракция менее 0,01 > 70 %); 8 — глинистый ил (фракция менее 0,01 > 85 %); 9 — ракуша и ракушечный детрит; 10 — сероводородное заражение; 11 — грязевые вулканы; 12 — Бенч; 13 — галька, гравий

³ Определение содержания ртути в почве, донных отложениях и горных породах. ПНД Ф 16.1:2.23-2000. СПб, 2005.

на акватории Азовского моря действует 14 свалок грунта, 9 из которых расположены в Таганрогском заливе.

В результате сброса недостаточно очищенных сточных вод большую роль в загрязнении моря играют города, расположенные на побережье: Азов, Таганрог, Ейск, Приморско-Ахтарск, Темрюк.

Ввиду мелководности Азовского моря, наличия ветровых и глубинных течений обнаружить закономерности в пространственной динамике загрязнения вод достаточно трудно. Поэтому больший интерес для анализа представляют данные о загрязненности донных отложений.

Сорбция тяжёлых металлов донными отложениями зависит от особенностей их состава. В Азовском море осадки распределяются следующим образом (рис. 2).

Наиболее распространены в море глинисто-илистые осадки (фракция 0,01 мм, более 70 %). Они распространены в основном на аккумулятивной равнине Панова. Кроме центральной и южной частей шельфа серые и тёмно-серые илы локально накапливаются во впадинах лиманов и заливов, в вытянутых ложбинах между банками. Характерный узкий ареал илов приурочен к дну осевой ложбины Таганрогского залива на глубинах 5–10 м. Все илистые осадки содержат значительные количества органического вещества.

Седиментогенезу Азовского моря присущ смешанный тип донных отложений. Их отличительная черта — смесь в близких пропорциях фракций ила, алевролита и песка, в том числе детрита. Ареалы смешанных осадков тяготеют к прибрежному шельфу, подножию всех значимых банок открытого моря, а также к центру понижения дна в крупных заливах. Зона песков (фракция 1,0–0,1 мм, > 50 %) развита

Допустимые уровни концентраций тяжёлых металлов в донных отложениях по «голландским листам» (мкг/г) [6]

Металл				
Pb	Cd	Cu	Zn	Hg
85	0,80	35	140	0,30

в прибрежной части в виде узкого шлейфа на глубинах 2–6 м, а также на подводном береговом склоне кос. Песчано-ракушечные отложения слагают подводные банки на глубинах 1–9 м, узкие пологие песчаные валы и гряды. Во многих местах банок отложения состоят из ракушечника с песчано-алевритовой фракцией [5].

До настоящего времени в России предельно допустимые концентрации тяжёлых металлов в донных отложениях на федеральном уровне не утверждены. В зарубежной практике примером нормирования качества осадков служат «голландские листы» [6]. В России их используют, например, в ежегодниках «Качество морских вод по геохимическим показателям». Допустимые концентрации по «голландским листам» представлены в таблице.

Свинец среди тяжёлых металлов имеет самую высокую способность к сорбции на поверхности глинистых частиц [3]. Наибольшая концентрация свинца наблюдалась в Таганрогском заливе и собственно море в середине и конце 90-х гг. — 22–23 мкг/г. В последующие годы содержания этого металла в донных отложениях моря снизились до 5–10 мкг/г. В 2014 г. максимальные концентрации в донных отложениях были зарегистрированы в 10 км от устья р. Протока Кубано-Ахтарского района (44 мкг/г, при средней концентрации в собственно море 10 мкг/г). В Керченском проливе среднее содержание Pb в 2014 г. составляло 12 мкг/г. В Таганрог-

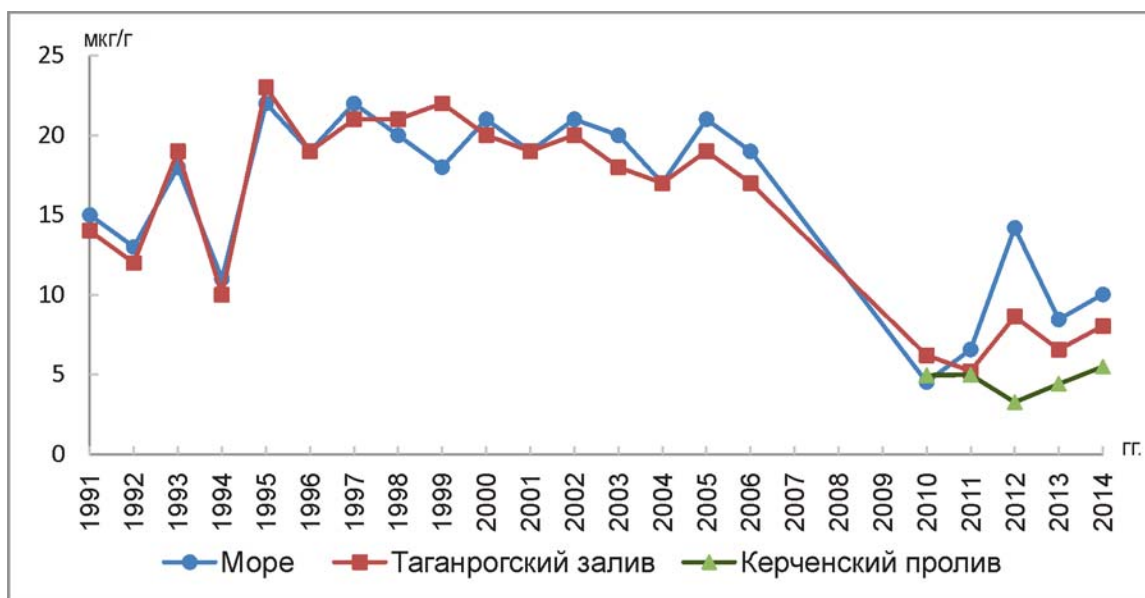


Рис. 3. Динамика изменения среднегодовых концентраций Pb (мкг/г сух.в.) в поверхностном слое донных отложений

ском заливе Pb в донных отложениях распределён неравномерно, максимальная концентрация 32 мкг/г зафиксирована в юго-восточной части залива и почти в том же районе — минимальное содержание 1,2 мкг/г. В обеих точках отмечен смешанный тип осадков: алевриты, илы, песок, содержание каждой составной части 30–40 %. Динамика среднегодовой концентрации свинца в донных отложениях моря за 1991–2014 гг. представлена на рис. 3.

Кадмий. Наиболее высокие концентрации Cd в донных осадках Азовского моря наблюдались в начале 90-х гг. — до 0,6 мкг/г, затем концентрация снизилась до 0,2 мкг/г. В 2014 г. максимальные концентрации кадмия зафиксированы к юго-западу от косы Долгой — 1,1 мкг/г, а также в районе

г. Ейск — 1,5 мкг/г, что превышает допустимую концентрацию (0,8 мкг/г). В указанных районах распространён смешанный тип осадков. Диапазон концентраций за период 2010–2014 гг. от 0,04 до 1,5 мкг/г при среднем значении 0,45 мкг/г (рис. 4).

Медь. Минимальное содержание подвижных форм меди характерно для илов, в которых органического вещества более 30%. Это связано с тем, что медь образует устойчивые комплексы с гуминовыми и фульвокислотами, что значительно снижает её подвижность [1, 3]. Следовательно, высокая доля подвижной меди в песке и заиленном песке связана, по-видимому, с низким содержанием органического вещества. Превышение допустимого уровня меди наблюдалось в период с 1992 по

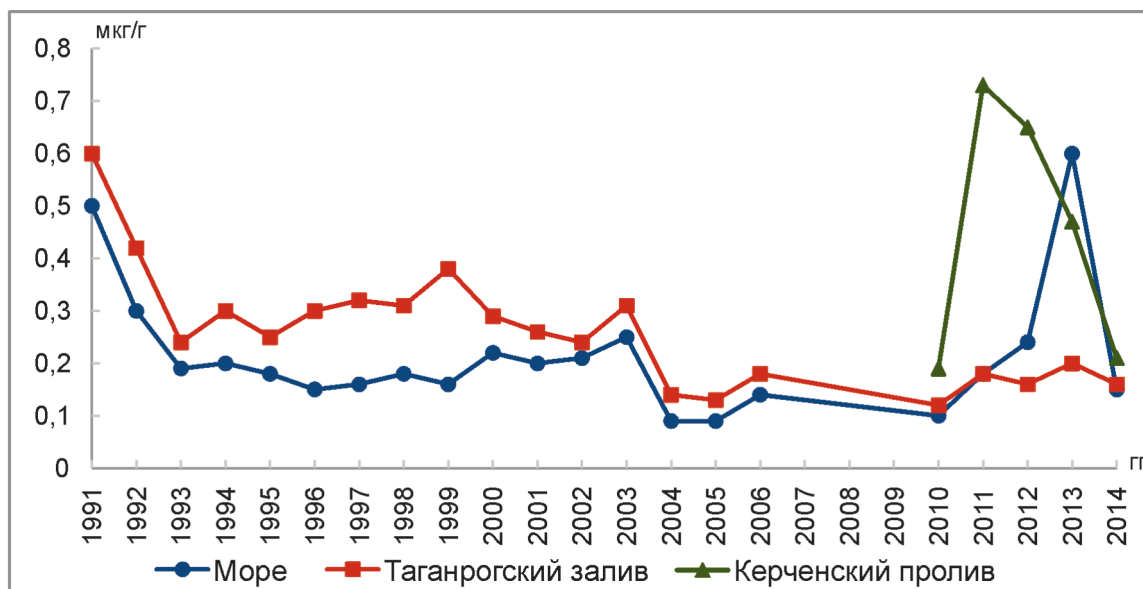


Рис. 4. Динамика изменения среднегодовых концентраций Cd (мкг/г сух.в.) в поверхностном слое донных отложений

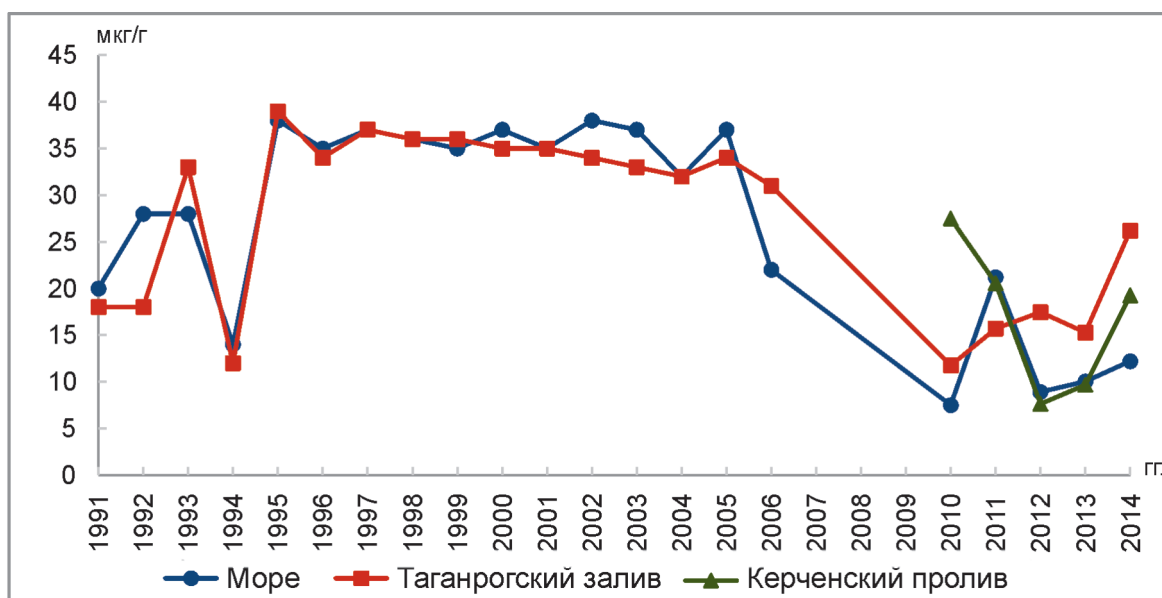


Рис. 5. Динамика изменения среднегодовых концентраций Cu (мкг/г сух.в.) в поверхностном слое донных отложений

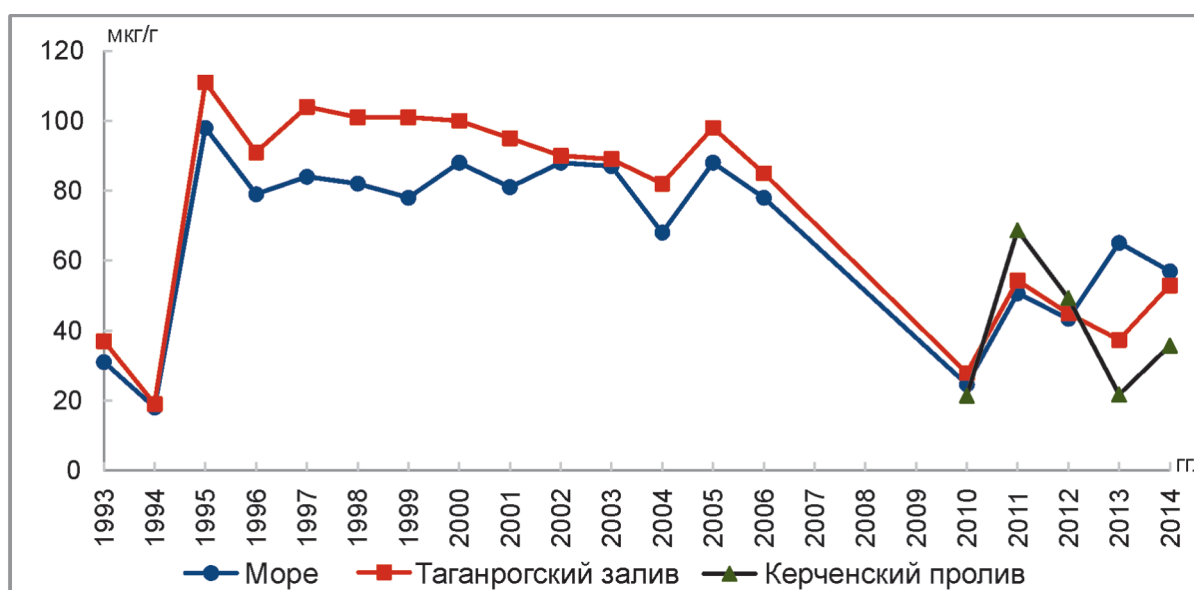


Рис. 6. Динамика изменения среднегодовых концентраций Zn (мкг/г сух.в.) в поверхностном слое донных отложений

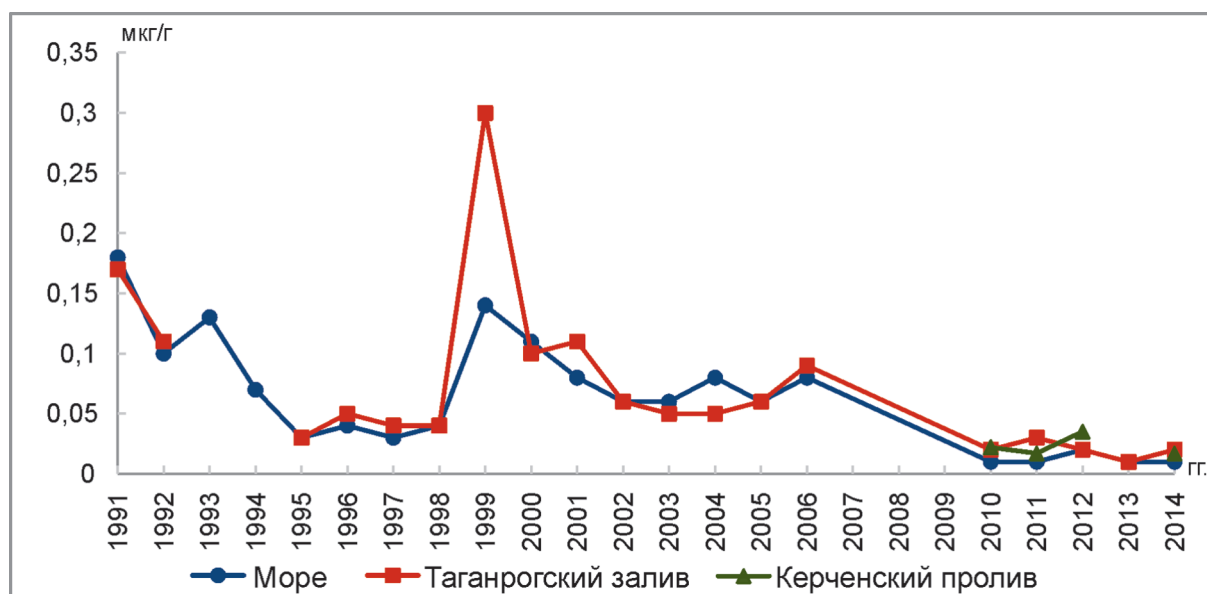


Рис. 7. Динамика изменения среднегодовых концентраций Hg (мкг/г сух.в.) в поверхностном слое донных отложений

2005 гг. как в Таганрогском заливе, так и по всему морю (38 мкг/г) (рис. 5) [2]. В последние годы также установлены высокие концентрации Си по всей площади моря (до 30,2 мкг/г), особенно в глинистых илах. В пробе грунта, отобранной 31 июля 2013 г. в западной части Таганрогского залива, зафиксировано до 310 мкг/г меди, что, по-видимому, связано с сильным штормовым нагоном, наблюдавшимся в конце марта 2013 г. Поскольку содержание меди в донных отложениях достигает больших величин, то возможно загрязнение придонного слоя воды этим металлом.

Цинк образует менее прочные комплексы с природными органическими лигандами, чем медь [1,

3], поэтому количество подвижного цинка мало зависит от степени заиливания донных отложений. Максимальные значения содержания цинка 104 мкг/г зафиксированы в 1995 г. в Таганрогском заливе (рис. 6). По данным за 2014 г. средняя концентрация цинка в Азовском море составляет 48—50 мкг/г. В отдельных районах (запад Таганрогского залива, Железинская банка) донные отложения содержат до 130 мкг/г Zn при допустимой концентрации 140 мкг/г.

Ртуть. В донных отложениях Азовского моря не были зафиксированы высокие концентрации ртути. В 2014 г. показатели не превышали 0,041 мкг/г (при допустимой концентрации 0,3 мкг/г) (рис. 7).

Заключение

Основными источниками поступления тяжелых металлов в экосистему Азовского моря служат речной сток, атмосферные осадки, судоходство, сточные воды, дноуглубительные работы.

Анализ данных за 23 года показывает, что колебания среднегодовых концентраций тяжелых металлов не существенны, и можно говорить о практически постоянном их присутствии в донных осадках Азовского моря.

Из указанных тяжелых металлов превышение допустимой концентрации наблюдалось по кадмию в 2013 г. в районе г. Ейска, что объясняется, скорее всего, деятельностью международного грузового порта.

Содержание цинка и меди приближаются к пределу допустимых концентраций в Таганрогском заливе, в который эти металлы поступают с речными водами р. Дон, промышленными стоками и в результате смыва с обрабатываемых полей.

Концентрации свинца и ртути в донных осадках моря не превышали допустимую концентрацию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зубенко И.Б., Линник П.Н. Фракционное распределение тяжелых металлов в донных отложениях водохранилища Днепра // Гидробиологический журнал. 1997. Т. 33. № 3. С. 101–102.
2. Кленкин А.А., Корпакова И.Г., Павленко Л.Ф., Темердашев З.А. Экосистема Азовского моря: антропогенное загрязнение. Краснодар: Изд-во ООО «Просвещение—Юг», 2007. 324 с.
3. Курилов П.И., Федотов П.С., Круглякова Р.П., Шевцова Н.Т. Формы нахождения тяжелых металлов в донных отложениях Азовского моря // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2007. № 9. С. 58–62.
4. Польшин В.В. Донные отложения позднего голоцена Азовского моря // Геология, география и экология океана. Ростов н/Д: Изд-во ЮНЦ РАН, 2009. С. 269–272.
5. Экологический атлас Азовского моря / Гл. ред. академик Г.Г. Матишов; отв. редакторы Н.И. Голубева, В.В. Сорокина. Ростов н/Д: Изд-во ЮНЦ РАН, 2011. С.90–91.
6. Warmer H., van Dokkum R. Water pollution control in the Netherlands. Policy and practice 2001. Lelystad: RIZA report, 2002. 77 p.